Série A, N° 2183
N° d'ordre :
3054

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ÉMILE LEVAS
Ingénieur-chimiste I. C. L.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DU FLUORURE DE BORE. ÉTUDE DE LA CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE ET DE L'ÉPICHLORHYDRINE AVEC LES PHÉNOLS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1947 devant la Commission d'examen.

MM. CABANNES ..... *Président.*
DUPONT ..... } *Examinateurs.*
PRÉVOST .....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **LEVAS**
Prénom : **Émile.**

Date de la soutenance : 20 juin 1947.
Numéro d'ordre : 3054. *Série A, n°* 2183.

LEVAS (Emile). — Contribution à l'étude des propriétés catalytiques du fluorure de bore. Etude de la condensation du cyclohexène et de l'épichlorhydrine avec les phénols. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 70 p., 1 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A, 2183, N° 3054.

LEVAS (Émile). — Contribution à l'étude des propriétés catalytiques du fluorure de bore. Étude de la condensation du cyclohexène et de l'épichlorhydrine avec les phénols. *Paris,* Masson. 1948. In-8°, 70 p., 1 fig.

Th. Sc. Phys., Paris. 1947. Série A, 2183, N° 3054.

LEVAS (Émile). — Contribution à l'étude des propriétés catalytiques du fluorure de bore. Etude de la condensation du cyclohexène et de l'épichlorhydrine avec les phénols. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 70 p., 1 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A, 2183, N° 3054.

LEVAS (Émile). — Contribution à l'étude des propriétés catalytiques du fluorure de bore. Étude de la condensation du cyclohexène et de l'épichlorhydrine avec les phénols. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 70 p., 1 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A, 2183, N° 3054.

Série A, N° 2183
N° d'ordre :
3054

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ÉMILE LEVAS
Ingénieur-chimiste I. C. L.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DU FLUORURE DE BORE. ÉTUDE DE LA CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE ET DE L'ÉPICHLORHYDRINE AVEC LES PHÉNOLS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1947 devant la Commission d'examen.

MM. CABANNES ..... *Président.*
DUPONT ..... } *Examinateurs.*
PRÉVOST ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM .. † Botanique.
G. JULIA ..... † Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN..... † Minéralogie.
A. DENJOY ..... † Théorie des fonctions.
L. LUTAUD..... † Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS..... † Enseignement de Physique.
Robert LÉVY..... † Physiologie comparée.
Henri VILLAT..... † Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... † Géologie.
P. PASCAL..... † Chimie générale.
M. FRÉCHET..... † Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS. † Chimie organique.
H. BÉGHIN ..... † Mécanique physique et expérimentale.
FOCH ..... † Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... † Electrotechnique générale.
DE BROGLIE..... † Théories physiques.
JOB..... † Chimie générale.
PRENANT..... † Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY..... † Mécanique appliquée.
COMBES..... † Physiologie végétale.
GARNIER..... † Géométrie supérieure.
PÉRES..... † Mécanique rationnelle.
HACKSPILL..... † Chimie minérale.
LAUGIER..... † Physiologie générale.
TOUSSAINT..... † Technique Aeronautique.
M. CURIE..... † Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... † Hautes températures.
CHAZY..... † Mécanique analytique.
H. GAULT..... † Chimie appliquée.
CROZE..... † Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT..... † Théories chimiques.
LANQUINE..... † Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON..... † Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ..... Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON..... † Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS..... † Mathématiques générales.
CHATTON..... † Biologie maritime.
AUBEL..... † Chimie biologique.
Jacques BOURCART. Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE. † Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL..... † Botanique.
CABANNES..... † Recherches physiques.
GRASSÉ..... † Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST..... Chimie organique.
BOULIGAND..... † Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON..... † Chimie.
WYART..... Minéralogie.
TEISSIER..... † Zoologie.
MANGENOT..... † Biologie végétale.
P. AUGER..... † Physique quantique et relativité.
MONNIER..... Physiologie générale.
PIVETEAU..... Géologie.
ROCARD..... † Physique.
H. CARTAN..... Calcul différentiel.
SCHAEFFER..... † Physiologie des fonctions.
LAFFITTE..... Chimie (P. C. B.).
LERAY..... Mécanique théorique des fluides.
FAVART..... Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB..... † Physique du Globe.
Mlle COUSIN..... Biologie animale (P. C. B.).
A CHRÉTIEN..... Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH..... Evolution des êtres organisés.
CHATELET..... † Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI..... † Génétique.
WURMSER..... † Biologie physico-chimique.
KASTLER..... Physique.
BAUER..... † Chimie-Physique.
RIVIÈRE..... Géologie (P. C. B).
GAUTHERET..... Biologie Végétale (P. C. B.
LUCAS..... Physique.
MAX MORAND .... Physique.
ARNULF..... Optique appliquée.
A. THOMAS..... Zoologie.
SOLEILLET..... Physique.
FORTER..... Mécanique expérimental des fluides.
DANJON..... † Astronomie.
FROMAGEOT..... Chimie biologique.
LAPORTE..... Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR HENRI LEFEBVRE
Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée de Lille

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DU FLUORURE DE BORE

ÉTUDE DE LA CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE ET DE L'ÉPICHLORHYDRINE AVEC LES PHÉNOLS

Par Emile LEVAS
Ingénieur-chimiste I. C. L.

PREMIÈRE PARTIE

CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE AVEC LES PHÉNOLS EN PRÉSENCE DE FLUORURE DE BORE

INTRODUCTION

Bien que le fluorure de bore soit connu depuis 1808, ses propriétés catalytiques n'ont attiré l'attention des chercheurs que depuis une quinzaine d'années ; elles donnèrent lieu, de 1930 à 1941, à la publication d'environ 70 mémoires, dus pour la plupart à des chimistes américains, en particulier à Nieuwland et à son école ; à notre connaissance il n'existe aucun mémoire français ayant trait à cette question. De nombreux brevets relatifs à l'utilisation de ce catalyseur ont été déposés.

Ces divers travaux ont montré que BF_3 peut catalyser des réactions telles que : polymérisation des oléfines ; addition aux composés éthyléniques des acides, des hydrocarbures aromatiques, des phénols ; estérification des acides et des nitriles par les alcools ; alcoylation des hydrocarbures aromatiques par les alcools ; etc...

On a parfois rapproché les propriétés catalytiques de BF_3 de celles de Cl_3Al. Cependant, s'il est exact que certaines réactions sont cata-

lysées indifféremment par l'un et l'autre de ces halogénures, BF_3 se distingue souvent de Cl_3Al par une action plus douce et par une sélectivité différente : en particulier BF_3 ne favorise pas les réactions se faisant avec élimination d'hydracide.

Notre étude a porté sur deux faits principaux :

1° *La condensation d'un carbure éthylénique, le cyclohexène, avec les phénols, en présence de fluorure de bore.*

2° *La condensation d'un composé présentant à la fois une fonction époxyde et un halogène mobile, l'épichlorhydrine, avec les phénols en présence de fluorure de bore.*

En résumé, notre travail apportera une contribution à l'étude des problèmes suivants :

1° Emploi de BF_3 comme catalyseur.

2° Addition des oléfines aux phénols : préparation des cyclohexylphénols et des oxydes d'aryle et de cyclohexyle.

3° Addition des époxydes aux phénols : préparation des éthers γ-aryliques de l'α-monochlorhydrine du glycérol.

Au cours de notre travail furent également étudiés :

a) le réarrangement des oxydes d'aryle et de cyclohexyle ;

b) la préparation des éthers diaryliques dyssymétriques α-γ du glycérol.

c) la préparation des halogénures de diaryloxyisopropyle.

Ce travail fut effectué dans les Laboratoires de recherches de l'Institut de Chimie Appliquée et de Chimie de la Houille de Lille.

Nous prions M. le Professeur Lefebvre, Directeur de l'Institut de Chimie de Lille, d'accepter l'expression de toute notre reconnaissance pour les nombreuses facilités qu'il nous a données, et pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de nous porter au cours de ce travail.

Nous tenons également à remercier M. André Duhamel, Assistant à la Faculté des Sciences, de la sympathie qu'il nous a constamment témoignée et des conseils si éclairés qu'il nous a prodigués en toutes circonstances.

Que M. le Doyen Cabannes, et MM. les Professeurs Dupont et Prévost veuillent bien agréer l'hommage de nos très respectueux remercîments.

GÉNÉRALITÉS

L'alcoylation directe du noyau benzénique par les oléfines est une réaction connue depuis très longtemps, puisque dès 1879 Balsohn (1) montra qu'en présence de Cl_3Al l'éthylène peut réagir avec le benzène pour donner un mélange d'éthylbenzènes.

Cependant, ce type de condensation n'a été étudié d'une façon systématique que depuis une vingtaine d'années au cours desquelles de nombreux mémoires et brevets relatifs à l'addition de composés éthyléniques variés à divers composés aromatiques (hydrocarbures, phénols, acides, arylamines, dérivés halogénés, etc...) furent publiés ; comme catalyseurs on a préconisé Cl_3Al, SO_4H_2, BF_3, FH, PO_4H_3, etc...

De cette abondante littérature, nous n'extrairons que ce qui se rapporte directement à notre travail : la condensation du cyclohexène avec les phénols.

I. — Condensation du cyclohexène avec le phénol ordinaire. — Schrauth et Quasebarth (2) obtinrent, en condensant à froid le cyclohexène et le phénol dans un mélange à parties égales de SO_4H_2 et de CH_3CO_2H, le *p*-cyclohexylphénol et l'oxyde de cyclohexyle et de phényle, avec des rendements respectifs de 17 et 7,5 o/o par rapport au cyclohexène. Le chauffage du cyclohexène et du phénol pendant 5 heures en présence de ClH ne leur donna qu'un rendement de 5 o/o en *p*-cyclohexylphénol ; on peut supposer que dans ce cas, il se forme d'abord du chlorure de cyclohexyle ; ce dernier peut en effet réagir sur le phénol comme l'ont montré Bartlett et Garland (3). Skraup et Beifuss (4), par simple chauffage des réactants pris en quantités moléculaires, pendant 72 heures à 350°, obtinrent, en plus d'un « dicyclohexène » $C_{12}H_{20}$ (Rdt 19 o/o), de l'*o*-cyclohexylphénol (Rdt 30 o/o), et un dicyclohexylphénol (Rdt 12 o/o), qu'ils présumèrent être un isomère *o-o'*.

Bodroux (5) montra qu'en présence de Cl_3Al, le cyclohexène réagit :

a) avec le phénol fondu pour donner l'ortho et le paracyclohexylphénol avec des rendements respectifs (par rapport au cyclohexène) de 59 et 20 o/o suffisants pour rendre pratique cette méthode de préparation ;

b) avec le phénol dissous dans CS_2 pour donner, à côté des monocyclohexylphénols (Rdt 19 o/o), un peu d'oxyde de cyclohexyle et de phényle (Rdt 12 o/o). Une partie du cyclohexène (26 o/o) est ici transformée en chlorure de cyclohexyle, par suite de l'action du ClH provenant de Cl_3Al.

Notons également que le chauffage sous pression du phénol et du cyclohexène en présence d'argile activée donnerait du *p*-cyclohexylphénol (6) et que l'on peut obtenir les cyclohexylphénols par chauffage du phénol et du cyclohexanol en présence de déshydratants P_2O_5 (7-8), Cl_2Zn (8-10), SO_4H_2 (8-12), silicagel (9), acide *p*-toluènesulfonique (11). Il est possible, dans ce cas, de considérer la réaction comme pouvant se faire soit directement :

$$C_6H_{11}OH + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_4(C_6H_{11})OH + H_2O$$

soit par l'intermédiaire de l'oléfine :

$$C_6H_{11}OH \rightarrow C_6H_{10} + H_2O\ ; \qquad C_6H_5OH + C_6H_{10} \rightarrow C_6H_4(C_6H_{11})OH.$$

II. — Condensation du cyclohexène avec les autres phénols et les éthers-oxydes phénoliques. — Peu de travaux ont été publiés sur cette question :

a) *Crésols.* — Skraup et Beifuss (4), en chauffant 72 heures à 350° un mélange équimoléculaire de *p*-crésol et de cyclohexène, obtinrent l'*o*-cyclohexyl-*p*.crésol (Rdt 27,5 o/o) et l'*o-o'*dicyclohexyl-*p*.crésol (Rdt 7 o/o).

b) *Naphtol.* — D'après Bodroux (5), l'action du cyclohexène sur l'α-naphtol en présence de Cl_3Al ne fournit qu'un composé résineux.

c) *Anisole.* — La condensation avec le cyclohexène en présence de Cl_3Al conduit à un mélange d'ortho et de paracyclohexylanisole (5). Le même mélange est obtenu par condensation du cyclohexanol avec l'anisole en présence de SO_4H_2 (13).

d) Divers brevets couvrent la condensation du cyclohexanol, en présence de déshydratants, avec les crésols (9-10), le *p*-chlorophénol (10), le pyrocatéchol (9) et les naphtols (9).

Préparation du fluorure de bore.

Le fluorure de bore est un gaz que l'on prépare en général au moment même de son utilisation en chauffant dans un ballon en pyrex :

a) soit un mélange de B_2O_3, de F_2Ca et de SO_4H_2 concentré (14-15),
b) soit un mélange de BF_4K ou BF_4Na, de B_2O_3 et de SO_4H_2 (16-17).

Pour nos essais, nous n'avions besoin que de quelques grammes de BF_3 qui fut chaque fois préparé en chauffant un mélange de 30 g. d'acide borique, 30 g. de F_2Ca naturel pulvérisé et de 170 cm³ de SO_4H_2 concentré ; cela permettait l'obtention rapide de 8 à 10 g. de BF_3 et évitait la préparation de B_2O_3. Les vésicules de SO_4H_2 entraînées étaient retenues par passage du gaz dans un tube en U dont les deux branches (mais non la courbe inférieure) étaient remplies de coton de verre ; après 3 ou 4 préparations, le tube devait être entièrement nettoyé et regarni car il s'y condensait un liquide brun noir. Ce liquide à caractère très acide, ne précipitant ni les sels de Ba, ni les sels d'Ag, fut identifié comme étant de l'acide fluoborique : avec la solution ammoniacale d'un sel de Ni, il donnait en effet le précipité bleu caractéristique de l'ion BF_4^- dû à la formation du composé (18) $(BF_4)_2\,Ni(NH_3)_6]$. De même il donnait avec un sel de Cd en solution ammoniacale un précipité blanc cristallin de $(BF_4)_2[Cd(NH_3)_6]$. On vérifia également que ce liquide était bien susceptible de déplacer l'acide nitrique des nitrates (19).

On fait barboter le BF_3 dans le phénol à l'aide d'un tube effilé,

l'absorption est totale et exothermique. On détermine la quantité de catalyseur ajouté par l'accroissement de poids après absorption.

Remarque. — Quand on emploie un acide sulfurique à 96 o/o (65°9 Be) le dégagement de BF_3 est régulier et la formation de BF_4H relativement peu importante. Par contre, avec un acide moins concentré, la quantité de BF_4H formé croît aux dépens de celle de BF_3 : ainsi, avec un acide à 88,5 o/o (64°6 Bé), nous avons obtenu avec les proportions indiquées, une quantité de BF_3 deux à trois fois plus faible, tandis qu'il se formait une grande quantité de BF_4H.

Préparation du cyclohexène.

On prépare généralement le cyclohexène en déshydratant le cyclohexanol par SO_4H_2 (22). Ce mode de déshydratation a le gros inconvénient d'être assez long. Ayant besoin d'assez grandes quantités de cyclohexène, nous avons cherché un mode de préparation plus rapide. Après divers essais, nous nous sommes arrêté à la déshydratation par PO_4H_3, déjà étudiée par Bodroux (5) (emploi de PO_4H_3 cristallisé) et par Dehn et Jackson (23) qui faisaient arriver goutte à goutte du cyclohexanol sur de l'acide à 85 o/o chauffé à 160°-170°.

Mode opératoire utilisé. — On introduit dans un ballon de 2 000 cm³, surmonté d'une colonne Vigreux de 90 cm. de longueur utile elle-même reliée à un bon réfrigérant descendant (réfrigérant à pointes de Vigreux), 1 000 g. de cyclohexanol et 375 cm³ de PO_4H_3 commercial à 60° Bé (85 o/o).

On chauffe le mélange à douce ébullition de façon à avoir une vitesse de distillation convenable. Au début de la distillation la température en haut de colonne se fixe vers 95° (il passe alors surtout de l'eau), puis décroît régulièrement ; quand elle atteint environ 72° il se forme deux couches dans le ballon : le PO_4H_3 se recouvre d'une couche huileuse de quelques millimètres d'épaisseur constituée vraisemblablement par des polymères de C_6H_{10} (1) ; la quantité de cyclohexène qui distille devient alors négligeable et si l'on continue le chauffage, il se produit de violents soubresauts dans le ballon.

Le distillat obtenu se sépare en deux couches. On rejette la couche inférieure constituée par de l'eau et très peu de cyclohexanol. La couche supérieure, séchée sur Cl_2Ca est distillée : on obtient ainsi entre 82° et 83°, 690 à 700 g. de cyclohexène. Le résidu, constitué par du cyclohexanol, peut être utilisé pour une autre déshydratation. Rendement en cyclohexène rectifié : 84 à 85 o/o ; il s'élève à 90-91 o/o si l'on considère le cyclohexanol entraîné et récupéré après rectification du cyclohexène.

(1) Truffault (24) a d'ailleurs montré que l'acide orthophosphorique sirupeux polymérise le cyclohexène avec formation de cyclohexylcyclohexène (Rdt 10 o/o après un chauffage de 2 heures à 80°).

Avantages du procédé précédent. — 1° Il évite l'emploi de PO_4H_3 cristallisé, produit coûteux ; l'acide sirupeux commercial convient très bien. L'acide utilisé dans une déshydratation peut être à nouveau employé : il suffit de le séparer par une simple décantation, alors qu'il est encore tiède, de la couche de polymères qui le surmonte.

2° Inutile d'ajouter le cyclohexanol goutte à goutte ; on peut sans inconvénient chauffer d'emblée le mélange de PO_4H_3 et de cyclohexanol.

3° La durée de déshydratation est écourtée : il suffit de comparer les chiffres suivants :

Procédé précédent (Rdt 84-85 o/o) : 1 kg. de cyclohexanol déshydraté en 1,30 heure.

Procédé Bodroux (Rdt 85 o/o) : 1 kg. de cyclohexanol déshydraté en 2,30 heures.

Déshydratation sulfurique (Rdt 79 à 87 o/o) : 400 g. déshydratés en 5 à 6 heures.

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE AVEC LE PHÉNOL ORDINAIRE

Nous avons repris la condensation réalisée par Bodroux (voir Généralités) en remplaçant Cl_3Al par BF_3, et en étudiant de façon systématique l'influence de divers facteurs, en particulier de la température de condensation et des proportions relatives des réactants (20).

Notons tout de suite que BF_3 présente sur Cl_3Al de sérieux avantages : il évite les dégagements de ClH et la décomposition, parfois violente, des complexes qui se forment en général après réaction dans les condensations de Friedel et Crafts ; il n'y a pas non plus à craindre la fixation d'hydracide sur le cyclohexène observée par Bodroux. D'autre part, quelques grammes de BF_3 par molécule de cyclohexène suffisent pour catalyser la réaction, alors que Bodroux utilisait 60 g. de Cl_3Al pour 450 g. (4,8 mol.) de phénol et 120 g. (1,46 mol.) de cyclohexène.

1° *La condensation se fait sans aucune difficulté :* il suffit d'ajouter le cyclohexène au phénol ayant dissous le BF_3 ; la réaction démarre seule ; dans certains cas il est même nécessaire de refroidir pour éviter une trop grande élévation de température.

2° *Les produits de la réaction diffèrent suivant la température de condensation.*

a) *A température ordinaire ou supérieure, il y a uniquement alcoylation du noyau, avec formation de mono et de polycyclohexylphénols*, que l'on opère ou non au sein du sulfure de carbone.

Quand le phénol est en excès par rapport au cyclohexène, on obtient l'ortho et le paracyclohexylphénol avec des rendements voisins de ceux de Bodroux. Par contre, quand le milieu réactionnel est suffisamment riche en cyclohexène, on forme de façon prédominante des polycyclohexylphénols. Nous avons pu ainsi isoler les di et tricyclohexylphénols.

Le tableau suivant résume quelques-uns de nos essais (I, II, IV, V sans solvant, III au sein de CS_2), dans lesquels la totalité du C_6H_{10} entrait en réaction (Temp. de condensation : supérieure à 40°, sauf pour l'essai III au cours duquel la temp. s'éleva de la temp. ordinaire à 36°).

Essais	BF_3	Phénol	Cyclohexène	Mol. cyclohexène / Mol. phénol	Rendement en cyclohexylphénols o/o par rapport au cyclohexène		
					mono ($o+p$)	di	tri
I . .	8 g.	5 mol./g.	1 mol./g.	1/5	72	—	—
II . .	7,5 »	3 »	3/4 »	1/4	71,5	—	—
III. .	4 »	3 »	3/4 »	1/4	57,6	—	—
IV. .	6 »	1 »	1 »	1	28,7	31	7,9
V . .	6 »	1 »	2 »	2	7,9	26,4	39,6

Remarquons que *nous avons toujours obtenu environ 3 molécules d'o-cyclohexylphénol pour 1 molécule de para, quelles qu'aient été les proportions des réactants.*

La condensation du cyclohexène avec le phénol fondu en présence de BF_3, constitue donc un *mode pratique de préparation, avec des rendements intéressants, des mono (o et p), di et tricyclohexylphénols* (1).

b) *Au voisinage de 0°, il y a formation prédominante d'oxyde de phényle et de cyclohexyle*, avec un rendement intéressant

(1) Par long chauffage à 350° de C_6H_{10} et du phénol, Skraup et Beifuss avaient également obtenu un dicyclohexylphénol, mais avec un rendement faible (12 o/o). Le tricyclohexylphénol n'avait pas encore été décrit.

(61 o/o), faisant de la condensation du cyclohexène avec le phénol à 0° en présence de BF_3 *une méthode pratique de préparation de cet éther-oxyde* (30).

Nous avons vu que cette formation d'oxyde mixte avait déjà été observée avec d'autres catalyseurs, mais avec des rendements toujours très faibles (7,5 o/o avec $SO_4H_2 + CH_3CO_2H$; 12 o/o avec Cl_3Al en présence de CS_2). Pour préparer cet oxyde avec un rendement acceptable, il fallait jusqu'ici employer des procédés compliqués, tel que l'action de l'iodobenzène sur le dérivé potassé du cyclohexanol en présence de cuivre et de I_2Cu_2 (4-25-26).

Nous avons également isolé parmi les produits de la réaction, outre l'oxyde de cyclohexyle et de phényle, l'oxyde de cyclohexylphényle et de cyclohexyle $C_6H_{11} — O — C_6H_4 — C_6H_{11}$.

Bilan d'un essai où 0,5 molécule de C_6H_{10} fut condensé à 0° avec 1 molécule de phénol dissous dans 100 cm^3 de benzène en présence de 6 *g.* de BF_3 (Rdts par rapport au C_6H_{10}) :

Oxyde de phényle et de cyclohexyle	61 o/o
Monocyclohexylphénols (ortho + para)	14,3 »
Oxyde de cyclohexylphényle et de cyclohexyle . . .	9 5 »

Caractéristiques et propriétés des produits obtenus (Temp. corrigées).

1° *Paracyclohexylphénol :* cristaux blancs facilement sublimables ; F (toluène) 131° ; E_{752} 293°5-295°5 ; $E_{14\cdot5}$ 162°5-164°5. Ether méthylique : solide blanc ; F (alcool dilué) 58°-59°. Ester benzoïque : solide blanc ; F (alcool) 118°-119°.

2° *Orthocyclohexylphénol :* cristaux blancs ; F (éther de pétrole) 56°-57° ; E_{760} 282°5-283°5 ; E_{13} 152°5-153°5. Ether méthylique : E_{777} 268°-269°5 ; d_4^{19} 1,004 ; n_D^{19} 1,528 ; R. M. : trouvé 58,31 ; théorie 58,08. Ester benzoïque : solide blanc ; F 39°-40°. Ce phénol donne une phtaléine soluble dans les bases qu'elle colore en rouge violacé.

Les éthers méthyliques des deux phénols précédents furent préparés suivant le mode opératoire de Bodroux (5) (action du sulfate de méthyle sur les phénates alcalins correspondants) et les esters benzoïques suivant la méthode classique de Schotten-Baumann.

3° *Dicyclohexylphénol :* liquide extrêmement visqueux, incolore si fraîchement distillé, mais jaunissant rapidement ; E_{13} 217°5-219°5, insoluble dans les solutions de soude, mais s'acétyle presque quantitativement par long chauffage (2 heures) avec de l'anhydride acétique en milieu pyridinique au bain-marie bouillant ; des essais de cristallisation dans divers solvants échouèrent ; nous n'avons pas pu obte-

nir un dérivé benzoylé solide par action du chlorure de benzoyle en milieu pyridinique.

4° *Tricyclohexylphénol* (probablement isomère 2-4-6) : solide vitreux, jaune clair ; E_{12-13} 263°5-268°5 ; insoluble dans la soude.

5° *Oxyde de phényle et de cyclohexyle :* liquide incolore, d'odeur agréable ; E_{15} 128°-128°5 ; d_4^{22} 0,999 ; n_D^{22} 1,520 ; R. M. : calculé 53,46 ; trouvé 53,55.

6° *Oxyde de cyclohexylphényle et de cyclohexyle :* liquide incolore, sirupeux ; E_{15} 206°-210°.

7° *Désalcoylation thermique des di et tricyclohexylphénols* (21) : le di et surtout le tricyclohexylphénol chauffés à l'ébullition sous la pression atmosphérique se décomposent partiellement. En chauffant 6 heures à l'ébullition 1/10 de molécule de tricyclohexylphénol dans

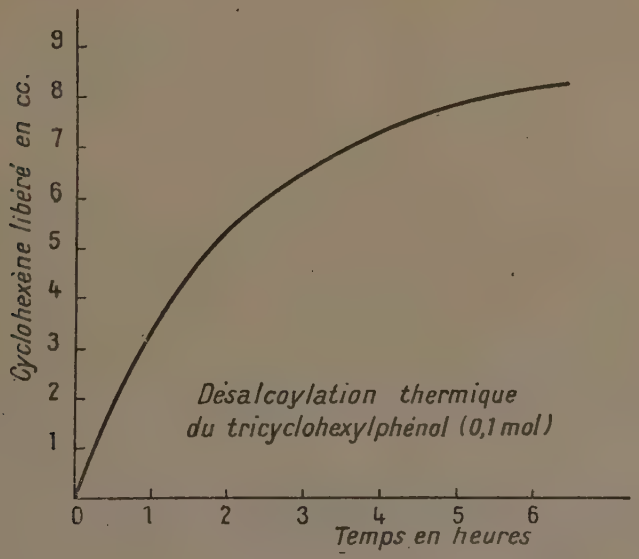


Fig. 1.

un ballon raccordé à un réfrigérant descendant à l'aide d'un joint rodé, nous avons obtenu 8,1 cm³ de cyclohexène qui fut caractérisé par son odeur, son indice de réfraction et son indice de brome (une transformation totale du dérivé tri en di libérerait 10 cm³ de C_6H_{10}). La désalcoylation, d'abord rapide, devient plus lente au fur et à mesure qu'elle s'avance (voir graphique). Ceci peut facilement être expliqué. En effet la désalcoylation du tricyclohexylphénol donnant

le dérivé dicyclohexylé, la température d'ébullition du mélange décroît au fur et à mesure que la proportion de ce dernier croît. D'ailleurs à sa température d'ébullition, qui débute vers 360°, le dicyclohexylphénol ne se désalcoyle que très lentement : 1/10 de molécule de ce phénol n'a donné que 1,2 cm^3 de cyclohexène après 5 heures de chauffage.

Analyses :

	C o/o		H o/o		OH o/o	
	Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.
Dicyclohexylphénol . .	83,48-83,96	83,72	10,01-10,11	10,08	6,34	6,58
Tricyclohexylphénol . .	84,96-85,21	84,71	10,63-10,60	10,59	4,82	5,00
Oxyde de cyclohexyle et de cyclohexylphényle .	83,57	83,72	10,01	10,08		

Partie expérimentale.

1° Action du cyclohexène sur le phénol fondu en présence de BF_3 : préparation des mono, di et tricyclohexylphénols. — *Condensation.* — Dans le phénol porté vers 40° on fait barboter BF_3, préparé suivant le mode opératoire décrit plus haut (l'absorption est totale et exothermique); on déduit le poids de BF_3 absorbé de l'augmentation de poids du contenu du ballon pesé périodiquement. Quand le phénol a dissous la quantité voulue de BF_3, on y ajoute goutte à goutte le cyclohexène en agitant fortement. La réaction est très exothermique, et dans certains cas (quand le rapport moléculaire $\frac{\text{cyclohexène}}{\text{phénol}}$ est supérieur à 1) il faut refroidir de temps en temps pour éviter d'atteindre la température d'ébullition du cyclohexène (82°). Après l'addition du cyclohexène, qui dure 5 à 10 minutes par molécule de ce carbure, on abandonne le mélange rouge foncé obtenu pendant 1 heure environ à la température ordinaire. On agite ensuite avec de l'eau pour détruire le BF_3 dissous, on décante, et on élimine le phénol n'ayant pas réagi soit par entraînement à la vapeur (ce qui a l'inconvénient d'éliminer un peu de monocyclohexylphénol), soit de préférence par distillation.

Traitement du condensat :

a) *Cas où l'on emploie un grand excès de phénol par rapport au cyclohexène.* — Nous avons vu qu'alors on forme surtout des mono-

cyclohexylphénols. Après élimination de l'excès de phénol, le résidu est traité par une lessive de soude à 10 o/o chaude, puis on sépare par décantation une petite couche huileuse constituée par des polycyclohexylphénols (en aucun cas on n'y trouva de l'éther-oxyde).

Par refroidissement, la solution sodique laisse cristalliser le *p*-cyclohexylphénate de Na en cristaux blancs jaunâtres, que l'on sépare par filtration du dérivé ortho resté en solution, et qu'un lavage sur filtre par du benzène rend absolument blancs, le benzène éliminant une petite quantité de di et de tricyclohexylphénol qui, restés en suspension dans la solution sodique, souillaient les cristaux. Finalement le phénate est décomposé à chaud par ClH, et le *p*-cyclohexylphénol libéré purifié par cristallisation dans le toluène ou par sublimation : F 131°.

Le filtrat renfermant l'*o*-cyclohexylphénate de Na, versé lentement dans une solution froide de ClH précipite à l'état solide l'*o*-cyclohexylphénol, qu'on filtre, essore, puis distille après lui avoir ajouté un peu de benzène pour entraîner à l'état d'azéotrope l'eau qui l'imprègne. Par deux distillations successives à la pression ordinaire, puis recristallisation dans l'éther de pétrole, on l'obtient à l'état pur en fines aiguilles.

b) *Cas où le rapport moléculaire cyclohexène/phénol est égal ou supérieur à 1.* — Nous avons vu qu'il y a alors formation prédominante de di et de tricyclohexylphénol. Après élimination éventuelle du phénol n'ayant pas réagi, le résidu est distillé sous pression réduite. On recueille ainsi sous 13 mm. (Temp. non corrigées) : jusqu'à 190°, un mélange d'*o* et de *p*-cyclohexylphénol qu'on sépare comme indiqué précédemment ; entre 213° et 224°, du dicyclohexylphénol brut ; entre 255° et 265°, du tricyclohexylphénol brut. Il reste un résidu noir et cassant à froid.

Les fractions intermédiaires redistillées donnent des quantités supplémentaires de ces produits, qu'on rectifie finalement sous pression réduite.

2° Action a température ordinaire du cyclohexène sur une solution de phénol dans CS_2 en presence de BF_3. — A une solution de 3 molécules de phénol (282 g.) dans 300 cm³ de CS_2 ayant absorbé 4 g. de BF_3, on ajoute 0,75 molécule de C_6H_{10} (61 g.). Au cours de la condensation la température passe de 19° à 36°. Un traitement analogue à celui décrit plus haut permet d'isoler 76 g. d'un mélange de monocyclohexylphénols (Rdt 57,6 o/o) renfermant 23,6 o/o de para et 76,4 o/o d'ortho. On ne trouve aucune trace d'oxyde de phényle et de cyclohexyle.

3° Action a 0° du cyclohexène sur une solution benzénique de phénol en présence de BF_3 : préparation de l'oxyde de phényle et de cyclohexyle. — A 1 molécule de phénol (94 g.) ayant dissous 6 g.

environ de BF_3, on ajoute 100 cm³ de benzène. Au mélange plongé dans un bain de glace et sel, et fortement agité, on ajoute 0,5 molécule de C_6H_{10} (41 g.) assez lentement (en 1 heure environ) pour que la température reste comprise entre — 2° et + 2°, puis on continue l'agitation pendant 40 minutes ; après quoi on additionne d'eau glacée pour détruire le BF_3 et on laisse revenir à la température ordinaire. On sépare la solution benzénique et l'on chasse le solvant. Le résidu est traité par 200 cm³ d'une solution de KOH à 20 o/o qui dissous l'excès de phénol et les monocyclohexylphénols formés ; il surnage une huile jaune d'odeur agréable, qu'on lave, sèche et distille sous pression ordinaire, ce qui donne :

a) entre 252° et 264° (corr.), 53,6 g. d'oxyde de phényle et de cyclohexyle (Rdt 61 o/o) que l'on rectifie sous vide ;

b) un résidu, dont la distillation sous vide donne une fraction E_{15} 203°-218° de laquelle on sépare par rectification 6,1 g. d'un liquide incolore et sirupeux E_{15} 206°-210° (corr.), auquel l'analyse assigne la formule d'un oxyde de cyclohexylphényle et de cyclohexyle $C_6H_{11} — C_6H_4 — O — C_6H_{11}$.

Des extraits alcalins on sépare 12,6 g. de monocyclohexylphénols Rdt 14,3 o/o) renfermant 80 o/o d'isomère ortho et 20 o/o de para.

CHAPITRE II

CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE AVEC L'ANISOLE, LES CRÉSOLS ET L'ORTHOCHLOROPHÉNOL

Etendant nos recherches nous avons étudié la condensation, en présence de BF_3, du cyclohexène avec l'anisole, les crésols et l'*o*-chlorophénol.

1° *Condensation du cyclohexène avec l'anisole* (27). — L'alcoylation directe du noyau benzénique est encore possible dans le cas des éthers-oxydes phénoliques : ainsi, par condensation de 162 g. (1,5 mol.) d'anisole et 41 g. (0,5 mol) de cyclohexène en présence de 6 g. de BF_3, on obtient 56 g. d'un mélange d'*o* et de *p*-cyclohexylanisole (Rdt 59 o/o). La déméthylation de ce mélange par BrH et la séparation des deux cyclohexylphénols qui en résultent ont montré que l'on avait environ 26 g. de *p*-cyclohexylanisole et 30 g. d'ortho. Bodroux (5), opérant avec Cl_3Al, obtint un rendement en cyclohexylanisoles du même ordre de grandeur.

2° *Condensation du cyclohexène avec les crésols et l'orthochlorophénol* (27-28). — *a*) Comme pour le phénol ordinaire, *les produits de la réaction diffèrent suivant la température de condensation.*

L'orthochlorophénol se comporte comme le phénol ordinaire : à température voisine de la température ordinaire on obtient uniquement des cyclohexylorthochlorophénols, tandis qu'à 0° (condensation au sein du benzène), on forme surtout de l'oxyde de cyclohexyle et d'*o*-chlorophényle. Les résultats suivants sont relatifs à la condensation de 27,3 g. (1/3 de mol.) de cyclohexène avec 128,5 g. (1 mol.) d'*o*-chlorophénol en présence de 3 g. de BF_3.

Temp. de condensation	Rendement par rapport au cyclohexène : oxyde de cyclohexyle et d'*o*-chlorophényle	Rendement par rapport au cyclohexène : monocyclohexyl-*o*-chlorophénols
30°-35°	0 o/o	57,5 o/o
0°	45 »	17,5 »

Par contre *pour les trois crésols* on observe encore la formation d'éther-oxyde aux températures « moyennes », l'alcoylation exclusive du noyau n'ayant lieu que pour des températures relativement élevées. Nous avons résumé ci-dessous les résultats des divers essais où nous condensions du cyclohexène avec un crésol pris dans un rapport moléculaire compris entre 1 et 3 (toutefois dans la condensation cyclohexène-*o*-cresol à 0° au sein du benzène, ce rapport était de 0,5), la quantité de BF_3 étant de 6 à 9 g. par molécule de C_6H_{10}.

	Essais	Température maximum atteinte pendant la condensation	C_6H_{10} n'ayant pas réagi	Rendement par rapport au cyclohexène : Oxyde mixte	Rendement par rapport au cyclohexène : Monocyclo-hexylcrésols
o-crésol	I. . .	0°	23 o/o	41 o/o	8,3 o/o
	II. . .	30	0	37	21
	III . .	65	0	25	30
	IV . .	150	0	traces	54
m-crésol	I. . .	31	3 à 4 o/o	37,6 o/o	16,5
	I′ . .	31	*id.*	45	17,5
	II . .	56	*id.*	?	34
	II′ . .	56	*id.*	27,3	31,3
	II″ . .	52	*id.*	23	33
	III . .	140-150	0	0	54
p-crésol	I. . .	30	68	5,9	3 env.
	II . .	54	9	43	7,6
	III . .	140-150	0	traces	47

Les résultats relatifs aux divers crésols sont analogues. Notons pourtant que dans le cas du *p*-crésol on constate, dans nos conditions expérimentales, qu'une partie du cyclohexène échappe à la condensation, quand on opère à 30° et même à 54°. Nous avons, dans le cas du

m-crésol, réalisé plusieurs essais dans les mêmes conditions opératoires, afin de nous assurer de la constance de nos résultats. D'autre part, nous avons, dans le cas de l'*o*-crésol isolé un dérivé dicyclohexylé, non encore décrit.

Comme dans le cas du phénol, la condensation de C_6H_{10} avec les crésols ou l'*o*-chlorophénol en présence de BF_3 est un mode pratique d'obtention des oxydes mixtes, oxydes qui n'avaient d'ailleurs pas encore été décrits.

b) Certains auteurs ayant proposé, surtout pour la polymérisation des oléfines, l'emploi de complexes de BF_3 avec des composés oxygénés, ou encore les hydrates BF_3, H_2O et BF_3, $2H_2O$, susceptibles de donner des réactions plus douces, nous avons essayé de condenser du cyclohexène avec du *m*-crésol renfermant une quantité d'eau correspondant, molécule pour molécule, au BF_3 dissous. Bien que la réaction ait été dans ce cas beaucoup moins énergique (l'addition du cyclohexène ne produit alors aucun dégagement de chaleur), les rendements obtenus ont été sensiblement les mêmes à condition de prolonger suffisamment le temps de réaction; la présence de l'eau semble avoir eu simplement pour effet de diminuer la vitesse de réaction, comme le montrent les résultats suivants relatifs à la condensation de 27,3 g. (1/3 de mol.) de cyclohexène avec 108 g. (1 mol.) de *m*-crésol.

Temps de réaction	BF_3	H_2O	Température de réaction	C_6H_{10} n'ayant pas réagi	Rendement	
					Oxyde mixte	Monocyclohexyl-*m*-crésols
1,30 heure	2,5 g.	0 g.	31°	3 à 4 o/o	45 o/o	17,5 o/o
56 heures.	2,46 »	0,7 »	25°	16,5	39,5 »	12,5 »

c) Comme BF_3 oriente généralement les substitutions en ortho et en para par rapport à un OH, on obtient, quand ces positions sont libres dans le phénol dont on part, des mélanges d'isomères. Nous avons cherché à résoudre ces mélanges dans le cas où l'on alcoyle l'*o*-chlorophénol ou l'*o*-crésol.

Les deux monocyclohexyl-*o*-chlorophénols isomères furent séparés en utilisant les différences de solubilité de leur sel de Na. L'un de ces isomères (cyclohexyl-*x* chloro-2 phénol) fut trouvé identique au dérivé que l'on obtient en faisant agir le chlore sur le *p*-cyclohexylphénol (cyclohexyl-4 chloro-*x* phénol), il s'agit donc du cyclohexyl-4 chloro-2 phénol. Par suite l'autre isomère est probablement le cyclohexyl-6 chloro-2 phénol.

Du mélange de monocyclohexylorthocrésols on a également réussi à isoler par une suite de fractionnements suivis de cristallisations dans l'éther de pétrole, 2 isomères, dont l'un est le cyclohexyl-4 méthyl-2 phénol (condensé avec l'anhydride phtalique, ne donne pas de phtaléine), et l'autre probablement le cyclohexyl-6 méthyl-2 phénol (donne une phtaléine soluble en bleu dans les bases).

Caractéristiques des produits obtenus
(températures corrigées).

1° *Oxydes mixtes* Ar — O — C_6H_{11}.

Ar	E corrigée	d_4^t	n_D^t	R. M.	
				Trouvé	Théorie
o-crésyle . . .	135°-137°/14 mm.	0,988/19°	1,520/19°	58,45	58,08
p-crésyle . . .	143°-144°5/15	0,988/25	1,515/25	57,99	*id.*
m-crésyle . . .	139°5-140°5/12,5	0,989/19	1,528/19	59,21	*id.*
o-chlorophényle .	152°/13,5	1,122/19	1,542/19	59,05	58,33

2° *Monocyclohexylparacrésol* (probablement cyclohexyl-2 méthyl-4 phénol) : liquide incolore et visqueux, cristallisant à la longue en fines aiguilles ; E_{763} 295°-297° ; F (éther de pétrole) 54°5-55° ; acétylation pyridinique : OH o/o : trouvé 8,76 ; théorie 8,95.

3° *Monocyclohexylorthocrésols* (mélange d'isomères) : liquide visqueux cristallisant rapidement ; E_{756} 291°-304° ; OH o/o trouvé 8,90 ; théorie 8,95. Isomère I (probablement cyclohexyl-6 méthyl-2 phénol) : F (éther de pétrole) : 66°-67°.

Isomère II (cyclohexyl-4 méthyl-2 phénol) : F (éther de pétrole) 78°-78°5. La proportion de l'isomère I dans le mélange est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'isomère II.

4° *Monocyclohexylmétacrésols* (mélange d'isomères) : liquide visqueux, hygroscopique ; E_{753} 298°-307° ; $E_{12,5}$ 162°-167° ; OH o/o : trouvé 8,93 ; théorie 8,95.

5° *Monocyclohexylorthochlorophénols.* — Isomère I (cyclohexyl-4 chloro-2 phénol) : $E_{12,5}$ 160°5 ; F (éther de pétrole) 41°5-42° ; $n_D^{17,5}$ 1,5578 (en surfusion) ; son phénate de sodium est insoluble dans les solutions de soude à 20 o/o.

Isomère II (probablement cyclohexyl-6 chloro-2 phénol) : E_{13} 154°-155° ; F (éther de pétrole) 38°5-40° ; n_D^{17} 1,5539 (en surfusion).

La proportion d'isomère II dans le mélange est environ 3 fois supérieure à celle de l'isomère I.

6° *Dicyclohexylorthocrésol* (probablement dicyclohexyl-4-6 méthyl-2 phénol) : liquide incolore et très visqueux, jaunissant très rapidement ; E_{17} 230°5-234°5 ; son taux d'acétylation pyridinique après 1,30 heure de chauffage à 100° est de 85 o/o. Il est sensiblement le même après 2,30 heures.

Analyses :

		C o/o		H o/o	
		Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie
Monocyclohexylanisoles (mélange d'isomères)	$C_{13}H_{18}O$	81,84	82,10	9,46	9,47
Monocyclohexyl *p*-crésol	*id.*	81,60	*id.*	9,44	*id.*
Monocyclohexyl *o*-crésols (mélange d'isomères)	*id.*	81,97	*id.*	9,57	*id.*
Monocyclohexyl *m*-crésols (mélange d'isomères)	*id.*	82,47	*id.*	9,52	*id.*
Dicyclohexyl *o*-crésol	$C_{19}H_{28}O$	84,09	83,82	10,08	10,29

		Cl o/o	
		Trouvé	Théorie
Oxyde de cyclohexyle et d'*o* chlorophényle	$C_{12}H_{15}OCl$	16,72	16,86
Cyclohexyl-4 chloro-2 phénol	*id.*	16,44	*id.*
Cyclohexyl-6 chloro 2 phénol	*id.*	16,70	*id.*

Partie expérimentale.

I. — Condensation du cyclohexène avec l'anisole

A 162 g. d'anisole (1,5 mol.) ayant dissous 6 g. de BF_3, on ajoute goutte à goutte 41 g. (0,5 mol.) de cyclohexène. Le mélange rouge vineux obtenu est abandonné 1 heure à la température ordinaire, puis agité avec de l'eau, qu'on extrait ensuite au benzène. La distillation sous pression ordinaire donne, entre 260° et 280° (non corrigé), 56 g. d'un liquide à odeur faible, incolore, se troublant à froid et

auquel l'analyse assigne la composition d'un monocyclohexylanisole. Il reste un résidu de 28 g. dont la moitié passe entre 355° et 372°. On pouvait penser que cette nouvelle fraction était un dicyclohexylanisole; l'analyse à la grille a montré qu'il n'en était rien ; nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ce produit.

Déméthylation du monocyclohexylanisole brut. — 38 g. (0,2 mol.) dissous dans 150 cm³ de CH_3CO_2H furent chauffés à l'ébullition pendant 6 heures avec 50 cm³ d'une solution de BrH à 48 o/o. Après addition d'une nouvelle quantité de BrH (50 cm³) et de CH_3CO_2H (90 cm³), on prolongea le chauffage, qu'on dut interrompre au bout d'une heure, de violents soubresauts se produisant alors dans le ballon.

Après refroidissement, le mélange neutralisé par NaOH, puis légèrement acidifié par ClH, donna un précipité brun de para et d'orthocyclohexylphénol qui furent séparés de la manière habituelle. D'après le poids des deux cyclohexylphénols ainsi isolés, le liquide soumis à la déméthylation renfermait approximativement 46 o/o de paracyclohexylanisole et 54 o/o d'ortho.

II. — Condensation du cyclohexène avec l'orthocrésol

1° *Condensation en l'absence de solvant* (essais II, III et IV du tableau de la page 13). — A 162 g. (1,5 mol.) d'*o*-crésol ayant dissous 3 à 3,5 g. de BF_3 on ajoute à température ordinaire et en agitant 41 g. (0,5 mol.) de cyclohexène : le mélange devient rouge groseille et il y a dégagement de chaleur. Dans les essais II et III, on refroidit au cours de la condensation de façon à maintenir la température au voisinage de 30° et 65° respectivement ; dans l'essai IV, on ne refroidit pas (la température atteint 70° environ) puis après addition de la totalité du cyclohexène on chauffe le mélange 40 minutes à 140°-150° au bain d'huile. Dans tous les essais on abandonne finalement le mélange réactionnel 1 heure à température ordinaire, puis on l'agite fortement avec de l'eau et on l'extrait au benzène. Par distillation on élimine le benzène (qui est exempt de cyclohexène car il ne décolore pas une solution chloroformique de brome) puis l'excès de crésol ; on recueille ensuite, entre 190° et 300° (non corrigé), une fraction renfermant l'oxyde mixte et les monocyclohexylcrésols. Le résidu non distillé était de 21 g. dans l'essai II, de 27 g. dans l'essai III, de 31 g. dans l'essai IV ; à partir de ces résidus, nous avons pu isoler par distillation le dicyclohexylorthocrésol.

On sépare l'oxyde mixte des monocyclohexylorthocrésols par traitement de la fraction 190°-300° par 150 cm³ de KOH à 20 o/o. L'oxyde

insoluble est séparé, lavé à la soude, puis distillé. On recueille une fraction E_{757} 267°-274°, qu'on rectifie sous pression réduite E_{14} 135°-137°. La couche de phénate est acidifiée, extraite au benzène et distillée : on obtient le mélange de monocyclohexylorthocrésols isomères entre 291° et 304° sous 760 mm.

Séparation des monocyclohexylorthocrésols. — Leur mélange constitue un liquide visqueux cristallisant rapidement. Si on le distille lentement à pression ordinaire en séparant les fractions obtenues de 2 en 2 degrés, on constate que les fractions de tête cristallisent rapidement en fines aiguilles, tandis que les suivantes cristallisent lentement en rosaces. En partant d'une assez grande quantité de ce mélange, nous avons pu, après 4 tours de distillation sous p. ordinaire et 1 sous p. réduite, isoler 2 fractions principales :

E_{16} 163°5-166°5 ; (I) cristallisant en aiguilles.

E_{15} 169°5-170°5 ; (II) cristallisant en rosaces.

La fraction I, recristallisée deux fois dans l'éther de pétrole fournit des cristaux blancs, brillants, F 66°-67°, qui, condensés avec l'anhydride phtalique, donnent une phtaléine soluble dans les bases en bleu violacé. Comme BF_3 oriente généralement les substitutions en ortho et en para par rapport à un OH, cet isomère est probablement le cyclohexyl-6 méthyl-2 phénol (position para libre), non encore décrit.

La fraction II, recristallisée également deux fois dans l'éther de pétrole, fournit des cristaux blancs, F 78°-78°5, qui ne donnent pas de phtaléine : il s'agit donc du cyclohexyl-4 méthyl-2 phénol. Le point de fusion coïncide d'ailleurs avec celui qu'indique un brevet (9), seule référence bibliographique que nous ayons trouvée.

2° *Condensation au sein du benzène à 0°* (essai I du tableau de la page 13). — Mode opératoire identique à celui utilisé pour le phénol ordinaire (p. 11) ; cependant la réaction est ici moins exothermique, et le temps d'addition des 0,5 mol. de cyclohexène peut être réduit à 15 minutes. La quantité de C_6H_{10} n'ayant pas réagi est déterminée par un titrage par le brome du benzène récupéré après réaction.

III. — Condensation du cyclohexène avec le paracrésol

Même mode de condensation que pour l'orthocrésol. On obtient par distillation entre 203° et 295° (non corrigé) un mélange d'oxyde mixte et de monocyclohexylparacrésol que l'on sépare par action de la potasse à 20 0/0.

Le monocyclohexylparacrésol obtenu est un liquide très visqueux qui cristallise très lentement. Sa solution dans l'éther de pétrole ne cristallise qu'après refroidissement vers — 20° et amorçage avec un

peu de phénol solide (1). Il s'agit très probablement du cyclohexyl-2 méthyl-4 phénol.

IV. — Condensation du cyclohexène avec le métacrésol

1° *Condensation en présence de* BF_3. — Même mode opératoire que pour l'*o*-crésol. Le mélange d'oxyde mixte et de monocyclohexyl-métacrésols est obtenu au cours d'un fractionnement initial entre 300° et 305° (non corrigé).

2° *Condensation en présence de* BF_3, H_2O. — A 20 g. de *m*-crésol sec ayant dissous 2,46 g. de BF_3, on ajoute 88 g. de *m*-crésol renfermant 0,66 g. d'eau, quantité juste suffisante pour former théoriquement avec les 2,46 g. de BF_3 l'hydrate BF_3, H_2O. Le mélange renfermant donc 108 g. de crésol (1 mol.) est additionné de 27,3 g. de cyclohexène (1/3 mol.) : *il n'y a aucun dégagement de chaleur;* après un repos de 53 heures on sépare les produits de la réaction de la façon habituelle.

V. — Condensation du cyclohexène avec l'orthochlorophénol

1° *Condensation en l'absence de solvant.* — A 128,5 g. (1 mol.) d'*o*-chlorophénol ayant dissous 3 g. de BF_3 on ajoute en agitant et en refroidissant afin que la température reste comprise entre 30° et 35°, 27,3 g. (1/3 mol.) de cyclohexène. Après quoi on laisse reposer 3 heures à température ordinaire. On agite ensuite avec de l'eau afin de détruire le BF_3. Après élimination de l'excès de chlorophénol, on recueille jusqu'à 327° une fraction totalement soluble dans la soude à 20 o/o (donc pas d'éther-oxyde) et qui, à la redistillation, fournit un mélange de monocyclohexylorthochlorophénols isomères $E_{13,5}$ 157°-160° (non corrigé).

2° *Condensation au sein du benzène vers 0°.* — Même mode opératoire que pour le phénol ordinaire (p. 11). Le fractionnement initial donne entre 190° et 310° un mélange d'oxyde de cyclohexyle et d'*o*-chlorophényle et de monocyclohexylorthochlorophénols que l'on sépare par la soude à 20 o/o.

3° *Séparation des monocyclohexylorthochlorophénols.* — 50 g. du mélange d'isomères furent dissous dans 150 cm^3 de soude à 20 o/o chaude ; le lendemain il était apparu un précipité blanc cristallin

(1) Skraup et Beifuss (4) décrivent l'orthocyclohexylparacrésol comme un liquide E_{15} 162°-164°. Un *x*-cyclohexylparacrésol liquide, E_{11} 157°-159°, fut également préparé par condensation du *p*-crésol avec le cyclohexanol en présence de Cl_2Zn (10).

que l'on sépara par filtration, qu'on lava sur filtre avec 40 cm³ de soude à 10 o/o, et qui, décomposé par ClH, donna une huile un peu visqueuse dont la totalité (10 g.) passa à 160°5 sous 12,5 mm. Ce phénol, encore huileux plusieurs semaines après son isolement, cristallisa par refroidissement vers — 20°. Redissous dans son volume d'éther de pétrole, il cristallisa au sein de sa solution refroidie vers 0° en cristaux prismatiques et transparents, F 41°5-42°.

La solution sodique mère fut acidifiée puis extraite au benzène. On obtint à la distillation 30 g. d'une huile E_{13} 154°-155°, qui cristallisa au bout de quelques semaines. Sa solution dans l'éther de pétrole refroidie un peu au-dessous de 0°, donna un précipité blanc F 38°5-40°.

4° *Identification des isomères précédents.* — *a*) Isomère F 41°5-42° : ce produit (cyclohexyl-*x* chloro-2 phénol) est identique au dérivé obtenu par action du chlore sur le *p*-cyclohexylphénol (voir ci-dessous) ; F de ce dérivé ou de son mélange avec le corps étudié : 41°5-42°5. Il s'agit donc du cyclohexyl-4 chloro-2 phénol.

b) Isomère F 38°5-40° : il est bien différent du précédent ; le mélange des deux voit son point de fusion tellement abaissé qu'il se liquéfie à température ordinaire. Ce second isomère est très probablement le cyclohexyl-6 chloro-2 phénol.

5° *Action du chlore sur le* p-*cyclohexylphénol.* — Dans une solution de 8,8 g. (1/20 mol.) de *p*-cyclohexylphénol dans 150 cm³ de CCl_4 on fait barboter vers 70° (à plus basse température la solution cristallise) 1/20 mol. environ de chlore. La distillation donne, après élimination du solvant, une fraction de 8,2 g., $E_{10,5}$ 156°-158°, constituée par un mélange du dérivé halogéné et de *p*-cyclohexylphénol (leurs températures d'ébullition sont voisines) ; on la traite par 50 cm³ d'éther de pétrole bouillant ; après refroidissement on recueille 1,8 g. de *p* cyclohexylphénol ; les eaux-mères, concentrées jusqu'à un volume de 15 à 20 cm³, refroidies vers 0°, et amorcées par un petit cristal du monocyclohexylorthochlorophénol F 41°5-42° décrit précédemment abandonnent des cristaux prismatiques F 41°5-42°5 que nous avons montré plus haut être également du cyclohexyl-4 chloro-2 phénol.

CHAPITRE III

RÉARRANGEMENT DES OXYDES DE CYCLOHEXYLE ET DE PHÉNYLE OU DE CRÉSYLE PAR LE FLUORURE DE BORE

Depuis que Claisen a montré (29) que les éthers allyliques des phénols s'isomérisent par chauffage en C-allylphénols, un certain nombre de travaux ont été consacrés au réarrangement de certains

éthers-oxydes phénoliques en phénols alcoylés, soit par simple action de la chaleur (4-31-32), soit en présence de divers catalyseurs : $SO_4H_2 + CH_3CO_2H$ (33-34-45), ClH (25-44), BF_3 (35-36), Cl_3Al (31-37-38), Cl_2Zn (44), $Cl_2Zn + CH_3CO_2H$ (45), $ClH + Cl_2Zn$ (39). Parmi les oxydes d'aryle et de cyclohexyle, seul $C_6H_5 — O — C_6H_{11}$ a été étudié de ce point de vue :

Kurssanow (25), par chauffage de 10 g. de cet éther avec 5 cm³ de ClH fumant pendant 9 heures à 120°, obtint, outre 3 g. d'éther inaltéré, du phénol libre, 1,5 g de *p*-cyclohexylphénol et du chlorure de cyclohexyle.

Skraup et Beifuss (4), par chauffage du même éther pendant 72 heures à 375° en l'absence de catalyseur obtinrent de l'*o*-cyclohexylphénol (Rdt 17 o/o), du phénol, un peu de cyclohexène, de l'eau et des produits de polymérisation du cyclohexène.

Enfin, d'après deux brevets (41), le chauffage de $C_6H_5 — O — C_6H_{11}$ en présence de silicagel donnerait du *p*-cyclohexylphénol.

Résultats de nos travaux (30)

Nous avons étudié par deux méthodes le réarrangement par BF_3 des oxydes de cyclohexyle et de phényle, *o*-crésyle ou *p*-crésyle.

A) *Première méthode.* — Dans 25 g. d'éther-oxyde pris à 15°-20°, on fait arriver un courant de BF_3 que l'on interrompt après que la température s'est élevée d'une quinzaine de degrés (la quantité de BF_3 absorbée est de l'ordre du gramme). On agite ; la température monte graduellement jusque vers 50°, et tout à coup une réaction très vive se déclenche : la masse bouillonne en abandonnant le BF_3 dissous, et la température monte en flèche jusque vers 125°, puis redescend. Après complet refroidissement on traite le mélange rougeâtre et visqueux obtenu par 150 cm³ de NaOH à 10 o/o qui dissout les monocyclohexylphénols et laisse une couche insoluble de polycyclohexylphénols que l'on distille sous pression réduite. La couche de phénates acidifiée est extraite à l'éther ; les extraits éthérés sont séchés sur SO_4Na_2 puis distillés. On ne retrouve plus d'éther non réarrangé.

Résultats. — *a*) Oxyde de cyclohexyle et de phényle : du produit de réarrangement de 25 g. d'oxyde nous avons pu isoler 3,5 g. de phénol, 8,6 g. de monocyclohexylphénols (Rdt par rapport à l'oxyde initial 34,5 o/o) renfermant 18,5 o/o de *p*-cyclohexylphénol et 81,5 o/o d'ortho, et 6,2 g. de dicyclohexylphénol. Il se forme également un peu de produits supérieurs.

b) Oxyde de cyclohexyle et d'orthocrésyle : 25 g. donnèrent 2,7 g. d'*o*-crésol, 6,5 g. de monocyclohexylorthocrésols (Rdt 26 o/o), 5,8 g. de dicyclohexylorthocrésol, et des produits supérieurs.

c) Oxyde de cyclohexyle et de paracrésyle : 25 g. donnèrent 3,4 g. de *p*-crésol, 4,7 g. de monocyclohexyl paracrésol (Rdt 18,8 o/o), et des produits supérieurs.

B) *Deuxième méthode.* — On opère comme précédemment, mais dès que l'addition de BF_3 est terminée, on refroidit le ballon sous un courant d'eau afin de ramener rapidement le mélange à 15°-20°, puis on le maintient dans de l'eau froide pendant une demi-journée. De cette façon on évite toute réaction violente. On termine ensuite comme dans la première méthode.

Résultats. — Bien que les réactions soient ici beaucoup moins brutales que dans le premier mode opératoire, il se produit les mêmes réarrangements ; en particulier, on observe encore la formation de phénol ou de crésol libre et de produits polycyclohexylés ; les rendements en monocyclohexylphénols ou crésols sont sensiblement identiques.

a) Oxyde de phényle et de cyclohexyle : 20 g. donnèrent 2,6 g. de phénol, 6,8 g. de monocyclohexylphénols (Rdt 34 o/o), et des produits supérieurs.

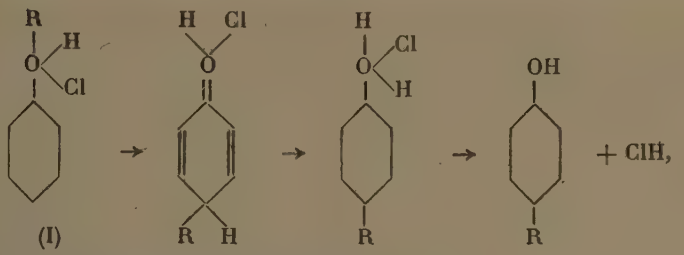
b) Oxyde d'*o*-crésyle et de cyclohexyle : 25 g. donnèrent 2,7 g. d'*o*-crésol, 6,7 g. de monocyclohexylcrésols (Rdt 26,7 o/o) et des produits supérieurs.

Interprétation des résultats précédents

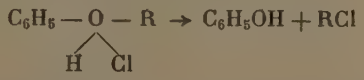
Mécanisme du réarrangement des oxydes d'aryle et de cyclohexyle par BF_3. — Avant d'exposer l'interprétation que nous proposons, nous passerons rapidement en revue les divers mécanismes de réarrangement des éthers-oxydes phénoliques en alcoylphénols suggérés par d'autres auteurs.

1° *Mécanismes de Claisen et Kurssanow.* — Celui de Claisen (29-46) ne s'applique qu'aux éthers allyliques des phénols ; celui de Kurssanow (25) ne vaut que pour les réarrangements par les hydracides. Ni l'un ni l'autre de ces mécanismes n'est donc à retenir ici.

2° *Mécanisme de Van Alphen* (44). — Cet auteur explique la plupart des réactions données par les phénols et les éthers-oxydes phénoliques par la formation intermédiaire d'un composé du type oxonium. Ainsi le réarrangement d'un éther-oxyde phénolique par ClH débuterait par la formation du composé (I), dont une partie s'isomériserait en ortho ou paraalcoylphénol, suivant une réaction du type :

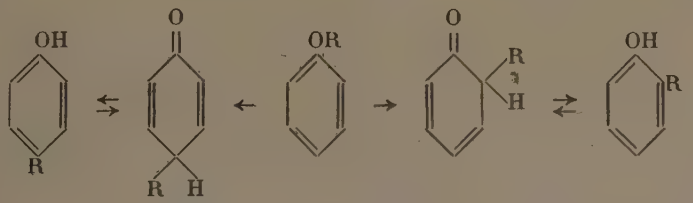


tandis que le reste subirait la décomposition :



le composé RCl réagissant ensuite sur l'alcoylphénol obtenu par isomérisation pour former le phénol polyalcoylé. Ce dernier mécanisme est difficilement applicable au cas du réarrangement par BF_3.

3° *Mécanisme général de Niederl et Natelson* (32-33-34-47). — Pour Niederl et Natelson, le réarrangement d'un éther-oxyde phénolique quelconque, en présence d'un catalyseur ou non (1), se ferait par un simple phénomène d'isomérie : l'éther se transformerait en phénol ortho ou paraalcoylé en passant par une forme ortho ou paraquinonique, avec migration préférentielle en ortho quand cette position est libre :



Pour expliquer le passage par la forme *o* ou *p*-quinonique, Niederl et Natelson s'appuient, en l'étendant sensiblement, sur une théorie proposée autrefois par Lapworth (48) pour d'autres types de réarrangement (la transposition allylique par exemple), et que ce dernier tenta de justifier par des considérations d'ordre stéréochimique (voir par ex. Grignard, *Traité de Chimie organique*, 2, 839). Notons que ce type d'isomérisation peut également être interprété à l'aide de la théorie ionique développée par Prévost et Kirrmann (49).

---

(1) Quand l'alcoyle est lourd, le réarrangement peut se faire dans certains cas par simple chauffage : ainsi l'oxyde de phényle et de *t*-butyle s'isomérise si facilement en *p*-*t*-butylphénol qu'il ne peut être distillé à pression ordinaire sans se réarranger [différence avec les éthers d'iso ou de sec-butyle (31)].

4° Selon nous, *le réarrangement des oxydes de cyclohexyle et de phényle ou de crésyle, en présence de* BF_3 *ne peut être expliqué par le mécanisme de Niederl et Natelson.*

En effet, même quand les conditions opératoires sont douces, il apparaît toujours, outre les monocyclohexylphénols, une quantité relativement importante de phénol libre et de dérivés polycyclohexylés. Il semble donc que *le réarrangement n'est pas ici intramoléculaire (comme le voudrait la théorie de Niederl et Natelson), mais bien intermoléculaire, d'abord coupure de l'éther en phénol et cyclohexène, puis réaction entre ces deux corps pour former directement des mono et des polycyclohexylphénols* (4o):

$$C_6H_5 - O - C_6H_{11} \rightarrow C_6H_5OH + C_6H_{10}$$
$$C_6H_{10} + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_4(OH)(C_6H_{11}),$$
$$2C_6H_{10} + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_3(OH)(C_6H_{11})_2$$
$$\text{ou : } C_6H_4(OH)(C_6H_{11}) + C_6H_{10} \rightarrow C_6H_3(OH)(C_6H_{11})_2, \text{ etc...}$$

La première réaction libérant le cyclohexène et le phénol en quantité équimoléculaire, les rendements (calculés par rapport au cyclohexène) en mono et polycyclohexylphénols obtenus par réarrangement doivent, si nos vues sont conformes à la réalité, être du même ordre de grandeur que ceux donnés par la condensation directe du phénol et du cyclohexène pris en quantité équimoléculaire ; l'expérience montre qu'il en est sensiblement ainsi :

	Rendement par rapport au cyclohexène	
	Dans le réarrangement de l'oxyde de phényle et de cyclohexyle	Dans la condensation directe cyclohexène-phénol (p. 7)
p-cyclohexylphénol . . .	6,4 o/o	7,1 o/o
o-cyclohexylphénol . . .	28,1 »	21,6 »
dicyclohexylphénol . . .	29,6 »	31 »

A l'appui de notre manière de voir on peut également invoquer les résultats de Skraup et Beifuss (4), qui réarrangèrent l'oxyde de phényle et de cyclohexyle par chauffage en l'absence de catalyseur (voir p. 21), et montrèrent que l'alcoylation du phénol par le cyclohexène est possible dans les conditions dans lesquelles ils opèrent

Enfin, tandis que les résultats obtenus antérieurement par divers expérimentateurs sont difficilement interprétables par la théorie de Niederl et Natelson, ils s'expliquent facilement si on admet, comme

nous le faisons, la régénération du phénol et de l'hydrocarbure éthylénique comme premier stade de la réaction.

Sowa, Hinton et Nieuwland (36) montrèrent que le passage d'un courant de BF_3 dans de l'oxyde de phényle et d'isopropyle donne un mélange de phénols et d'éthers-oxydes plus ou moins substitués.

Smith (31), en traitant par Cl_3Al l'oxyde de phényle et d'isobutyle (I), obtint du *p*-tert. butylphénol (II), tandis que d'après la théorie de Niederl et Natelson, il aurait dû y avoir isomérisation en *p*-isobutylphénol (III) :

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5-O-CH_2-CH(CH_3)} \qquad \underset{\text{II}}{OH-C_6H_4-C(CH_3)_3}$$

$$\underset{\text{III}}{OH-C_6H_4-CH_2-CH(CH_3)_2}$$

La formation du dérivé II s'explique par contre facilement s'il y a d'abord scission en phénol et isobutylène $CH_2=C(CH_3)_2$, puis réaddition, conformément à la règle classique, par le carbone le plus substitué.

Smith (38) montra aussi que lorsqu'on traite un éther-oxyde phénolique par un composé aromatique étranger, en présence de Cl_3Al, le groupement alcoyle peut migrer et se fixer sur ce composé, ce qui implique *a priori* un réarrangement intermoléculaire : par exemple, l'oxyde de *p*-crésyle et d'isopropyle, qui, par Cl_3Al seul, se réarrange en ortho-isopropylphénol (Rdt 70 o/o), donne, si l'on opère en présence de benzène, surtout du cumène (Rdt 60 o/o) et du *p*-crésol. Toutefois Natelson (32) objecta que les essais de Smith ne sont pas concluants, puisque Cl_3Al peut provoquer la rupture des radicaux alcoyles même quand ceux-ci n'appartiennent pas à un éther-oxyde : ainsi, Cl_3Al transforme les di-éthylbenzènes en présence de benzène en un mélange de mono et de diéthylbenzènes (50). Selon lui, l'hypothèse d'un réarrangement intermoléculaire ne s'imposerait que si la migration de l'alcoyle sur un noyau aromatique étranger était encore observée par simple chauffage et en l'*absence de catalyseur*. A l'appui de la théorie qu'il élabora en collaboration avec Niederl, il montra que le chauffage pendant 2 heures en tube scellé à 250° de l'oxyde de diisobutyle et de phényle (qui se réarrange par simple action de la chaleur) avec de l'oxyde de phényle, donne un bon rendement en diisobutylphénol, et pas d'oxyde de phényle substitué. Cette dernière démonstration est, selon nous, peu concluante : il reste à savoir, pour que l'essai de Natelson ait toute sa valeur, si l'isobutylène est capable d'alcoyler l'oxyde de phényle dans les conditions opératoires utilisées.

CHAPITRE IV

MÉCANISME DE L'ALCOYLATION DES PHÉNOLS PAR LE CYCLOHEXÈNE

1° Théorie de Niederl et Natelson. — Pour Niederl et Natelson (32-33-34-39), l'addition des carbures éthyléniques aux phénols débute par la formation d'un éther-oxyde, qui, à moins qu'il ne soit stable dans les conditions de la condensation, se réarrange ensuite en alcoylphénol. Ainsi, d'après ces auteurs, la condensation de l'isobutylène avec le phénol en présence de SO_4H_2 mènerait au *t*-butylphénol par la suite de réactions :

$$(CH_3)_2C=CH_2 + SO_4H_2 \rightarrow (CH_3)_3C-SO_4H$$
$$(CH_3)_3C-SO_4H + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5-O-C(CH_3)_3 + SO_4H_2$$
$$C_6H_5-O-C(CH_3)_3 \rightarrow HO-C_6H_4-C(CH_3)_3.$$

Ce mécanisme semble bien vérifié dans un grand nombre de cas, même lorsqu'on emploie des éthyléniques autres que des hydrocarbures [l'alcool allylique par exemple (42)].

2° Objections a la théorie de Niederl et Natelson (40). — a) *Rejetant la possibilité de l'alcoylation directe du noyau, cette théorie est déjà trop exclusive.* — Nous avons montré précédemment que l'on peut alcoyler l'anisole (qui n'est pas réarrangeable dans les conditions de la condensation) par le cyclohexène en présence de BF_3. On ne saurait imaginer dans ce cas la formation transitoire d'un éther-oxyde cyclohexylé ; seule l'alcoylation directe du noyau est ici vraisemblable. De pareilles objections ont d'ailleurs déjà été faites par Sowa, Hinton et Nieuwland (36), qui montrèrent qu'en présence de BF_3, la condensation du propylène avec l'anisole donne de l'*o*-isopropylanisole et des produits supérieurs, et par Ipatiew, Pines et Schmerling (43), qui obtinrent de l'*o*- et du *p*-isopropylphénétole en condensant sous pression et en présence de PO_4H_3 le propylène et le phénétole alors que ce dernier ne se réarrange pas dans les conditions de la réaction.

b) *Non seulement l'alcoylation directe du noyau semble possible, mais elle paraît constituer le seul mode de production des cyclohexylphénols* dans le cas de la condensation du cyclohexène avec le phénol ou les crésols en présence de BF_3. Nous avons montré en effet qu'au premier stade de leur réarrangement, les oxydes de cyclohexyle et de phényle ou de crésyle se décomposent en phénol ou

crésol et cyclohexène ; la formation d'éthers-oxydes reste donc étrangère à la production des cyclohexylphénols par condensation du phénol ou des crésols avec le cyclohexène.

Résumé des réactions observées par l'alcoylation des phénols par le cyclohexène en présence de BF_3

Les résultats expérimentaux et les considérations précédemment développés permettent de brosser le schéma général suivant, schéma qui rend compte de l'influence de la température de condensation sur la nature des produits obtenus.

1° *A température plus ou moins élevée, il y a uniquement alcoylation du noyau avec formation de mono et de polycyclohexylphénols* avec des rendements qui dépendent des proportions de cyclohexène et de phénol mis en œuvre.

$$ArOH + C_6H_{10} \rightarrow Ar(C_6H_{11})OH,$$
$$ArOH + 2C_6H_{10} \rightarrow Ar(C_6H_{11})_2OH, \text{ etc...}$$

2° *A température suffisamment basse, il y a par contre formation prédominante d'éther-oxyde*, les réactions précédentes devenant secondaires :

$$ArOH + C_6H_{10} \rightarrow Ar - O - C_6H_{11}.$$

Seule la limite de température au-dessous de laquelle se forme l'éther-oxyde varie avec la nature du phénol (comparer par exemple les résultats relatifs au phénol et à l'*o*-chlorophénol d'une part, et ceux relatifs aux crésols d'autre part).

3° Si on laisse la température monter après la formation de l'éther-oxyde, celui-ci se décompose, et la régénération des réactants est suivie d'une alcoylation directe du noyau.

4° Au cours de l'alcoylation du phénol ordinaire à basse température, il se produit, outre l'oxyde $C_6H_5 - O - C_6H_{11}$, un oxyde alcoylé au noyau $C_6H_{11} - C_6H_4 - O - C_6H_{11}$, dont la formation peut procéder des deux types de réactions précédents :

$$C_6H_{10} + C_6H_5OH \begin{cases} \nearrow C_6H_5 - O - C_6H_{11} \xrightarrow{C_6H_{10}} C_6H_{11} - C_6H_4 - O - C_6H_{11} \\ \searrow C_6H_{11} - C_6H_4 - OH \xrightarrow{C_6H_{10}} C_6H_{11} - C_6H_4 - O - C_6H_{11} \end{cases}$$

DEUXIÈME PARTIE

CONDENSATION DE L'ÉPICHLORHYDRINE AVEC LES PHÉNOLS EN PRÉSENCE DE FLUORURE DE BORE. ÉTHERS DIARYLIQUES α-γ DU GLYCÉROL

GÉNÉRALITÉS

I. — Condensation de l'épichlorhydrine avec le phénol ordinaire. — En 1870, Lipmann (51), en condensant l'épichlorhydrine avec le phénate de Na, obtint une substance cristallisée à laquelle il attribua la formule de l'éther phénylique du glycidol :

$$C_6H_5 - O - CH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2.$$

Rössing montra par la suite (52), que ce corps était en fait l'éther diphénylique du glycérol :

$$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5.$$

Le premier travail important sur cette condensation fut celui de Lindemann (53), publié en 1891, qui montra d'emblée que l'épichlorhydrine est susceptible de réagir avec le phénol suivant 3 réactions :

$$(1 \text{ ou } 2)\ C_6H_5OH \qquad C_6H_5 - O - CH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2 + ClH \qquad (I)$$

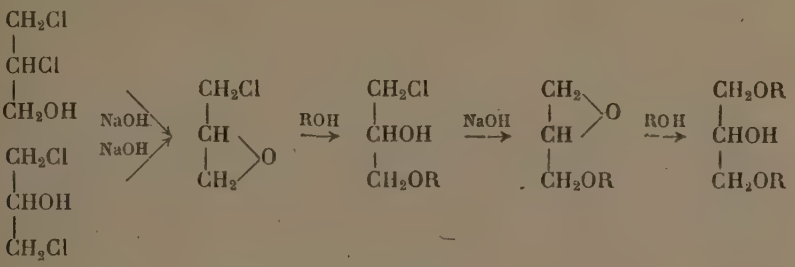
$$+ \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH - CH_2Cl} \longrightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5 + ClH \qquad (II)$$

$$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl \qquad (III)$$

Selon Lindemann, la première traduirait surtout l'action de l'épichlorhydrine sur une solution du phénol dans la soude, la seconde

surtout celle de l'épichlorhydrine sur une solution alcoolique du phénol en présence de C_2H_5ONa ; la troisième correspondrait à l'action principale de l'épichlorhydrine sur le phénol en tube scellé.

Les publications de E. Fischer et Krämer (54), Boyd et Marle (55), Fourneau (56) et Böeseken (57) n'ajoutèrent que peu de choses au travail de Lindemann. Toutefois, Fourneau montra que l'action du phénol en tube scellé ou non, ou du phénate de sodium sur l'épichlorhydrine ou la dichlorhydrine, donne toujours un mélange des composés I, II et III, en proportions variables suivant le mode opératoire. Un travail de Fairbourne, Gibson et Stephens (58) permit d'interpréter les résultats de Fourneau : ces auteurs montrèrent en effet que la réaction d'un alcool ou d'un phénol sur une dihalohydrine α-β ou α-γ conduit aux diéthers α-γ du glycérol par une suite de 4 réactions :



Ce mécanisme explique bien, en particulier, que les diéthers du glycérol que l'on prépare à partir des dihalohydrines aient toujours la structure α-γ, que l'on parte d'une dihalohydrine α β ou α-γ, et que Fourneau ait obtenu les différents composés précédents en proportions variables suivant la quantité de soude utilisée.

Enfin, un second mémoire de Boyd et Marle (59) publié en 1910 est vraiment digne d'intérêt. Ces auteurs signalent en effet qu'en ajoutant une petite quantité de soude (1/80 de molécule par molécule d'épichlorhydrine) à un mélange d'épichlorhydrine et de phénol, on obtient après un repos de 3 semaines à température ordinaire presque uniquement la réaction III écrite ci-dessus, avec un rendement (34 o/o) jamais encore obtenu jusque-là. La soude agit dans ce cas comme catalyseur ; par contre, utilisée en proportions équimoléculaires, elle donne lieu surtout à la production d'éther phénylique du glycidol (réaction I) (Rdt 30 à 40 o/o) et dans ce cas fixe le ClH produit simultanément.

On peut résumer les divers travaux publiés sur la condensation de l'épichlorhydrine avec le phénol de la façon suivante :

1° *Action de l'épichlorhydrine sur le phénol en tube scellé ou en autoclave* (Lindemann, Fischer et Krämer, Fourneau). — On obtiendrait les rendements suivants (par rapport à l'épichlorhydrine) :

Ether phénylique du glycidol (I) : un peu suivant certains, pas du tout suivant Boyd et Marle (59).
Ether diphénylique α-γ du glycérol (II) : 7 à 8,5 o/o.
Ether γ-phénylique de l'α-monochlorhydrine (III) : 17 à 23 o/o.

2° *Action de l'épichlorhydrine sur une solution froide de phénol dans la soude* (Lindemann, Boyd et Marle, Fourneau, Böeseken).
I : 30 à 40 o/o ; II : jusque 12,5 o/o ; III : jusque 7,5 o/o.

3° *Action de l'épichlorhydrine sur une solution alcoolique de phénol à chaud et en présence de* C_2H_5ONa (Lindemann, Boyd et Marle).
II ; 75 o/o.

4° *Action de l'épichlorhydrine sur le phénol à froid et en présence d'une très petite quantité de soude* (Boyd et Marle).
III ; 34 o/o.

II. — Condensation de l'épichlorhydrine avec les autres phénols. — Un certain nombre d'auteurs étendirent les recherches précédentes aux phénols supérieurs. La plus importante contribution fut celle de Boyd et Marle. Ici encore, on peut distinguer plusieurs modes opératoires :

Mode A. — Action de l'épichlorhydrine sur la solution du phénate de Na : on obtient de façon prédominante les éthers aryliques du glycidol.

Mode B. — Action de l'épichlorhydrine sur la solution alcoolique du phénol à chaud en présence de C_2H_5ONa : le principal produit obtenu est alors l'éther diarylique α-γ du glycérol.

Mode C. — Action de l'épichlorhydrine sur le phénol à froid en présence d'une très petite quantité de soude : il se forme, dans ce cas uniquement l'éther γ-arylique de l'α-monochlorhydrine.

Mode D. — Action de l'épichlorhydrine sur le dérivé argentique du phénol en solution alcoolique ; ce mode n'a été utilisé que pour le dinitrophénol, et a mené au diéther α-γ du glycérol.

Notons que l'emploi de la méthode C sous sa forme originale (addition de l'épichlorhydrine (1 mol.) au mélange de phénol (1 mol.) et de soude (1/40 mol.) dissoute dans quelques centimètres cubes d'eau) peut être entravé par la faible solubilité du phénol et du phénate de Na dans l'épichlorhydrine : pour faire disparaître cet obstacle, il suffit parfois d'ajouter de l'alcool, qui homogénéise. De plus, cette méthode conduit parfois (avec le thymol par exemple) à la for-

mation d'un peu d'éther du glycidol difficilement séparable de la chlorhydrine attendue.

Le tableau suivant résume les divers résultats publiés jusqu'ici. Pour le mode C, on a indiqué le temps de réaction (temps d'abandon du mélange réactionnel à la température ordinaire). Les rendements sont calculés par rapport à l'épichlorhydrine, et se rapportent en général au produit brut.

Phénol	Mode de prép.	Principal produit de la réaction	Rendement	
p-crésol	A	Ether du glycidol.	?	Lindemann (53).
	B	Diéther du glycérol.	?	»
	C (8 j.)	Chlorhydrine.	47,5 o/o	Boyd et Marle (59).
o-crésol	A	Ether du glycidol.	19	Boyd et Knowlton (60).
	B	Diéther du glycérol.	37	Boyd (61).
	C (9 j.)	Chlorhydrine.	25	Boyd et Marle (59).
m-crésol	A	Ether du glycidol.	?	Marle (62).
	B	Diéther du glycérol.	23,3	Boyd (61).
	C (56 j.)	Chlorhydrine.	67,5	Marle (62).
Thymol	A	Ether du glycidol + diéther du glycérol.	?	Boyd et Marle (63).
	B	Diéther du glycérol.	?	»
Carvacrol	A	Ether du glycidol.	?	Marle (62).
	B	Diéther du glycérol.	?	»
	C (15 j.)	Chlorhydrine.	33	»
Gaïacol	A	Ether du glycidol.	?	»
	B	Diéther du glycérol.	?	»
	C (2 mois et demi)	Chlorhydrine.	66	»
p-nitrophénol	A	Ether du glycidol.	?	»
	B	Diéther du glycérol.	?	»
	C (48 j.)	Chlorhydrine.	?	»
Sym-tribromo-phénol	A	Ether du glycidol.	?	»
	B	Diéther du glycérol.	?	»
	C (40 j.)	Chlorhydrine.	?	»
2-4-dinitrophénol	D	Diéther du glycérol + éther du glycidol.	?	Brenans (64).
α-naphtol	A	Ether du glycidol.	?	Lindemann (53). Marle (62).
	B	Ether du glycidol + diéther du glycérol.	?	Fourneau (56).
	C	Chlorhydrine non distillable.	?	Marle (62).

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DE L'ÉPICHLORHYDRINE AVEC LE PHÉNOL ORDINAIRE EN PRÉSENCE DE FLUORURE DE BORE (65)

Comme BF_3 ne semble pas favoriser les réactions se faisant avec aélimination d'hydracide, nous avons pensé qu'il pourrait catalyser sélectivement la réaction III de la page 28. *Nous avons pu en effet, par condensation de l'épichlorhydrine avec le phénol en présence d'une petite quantité de* BF_3, *préparer avec un rendement s'élevant jusqu'à 65 o/o l'éther γ-phénylique de l'α-monochlorhydrine*, éther qui constitue une matière première intéressante pour la préparation d'amino-alcools (66-68), d'amino-cétones (69), d'éthers diaryliques du glycérol, etc.

La condensation est *facile et très rapide* : il suffit d'ajouter lentement l'épichlorhydrine à une solution benzénique de phénol ayant dissous le BF_3 et refroidie dans de la glace. Elle ne dure qu'une heure environ, et l'opération totale, isolement des produits compris, peut être achevée en moins d'une journée. On ne constate jamais d'élimination de ClH. Il se forme également un peu de produits supérieurs.

I. — Etude systématique de la réaction

1° *Influence de la concentration en épichlorhydrine dans le mélange. Le rendement en chlorhydrine* $Ar — O — CH_2 — CHOH — CH_2Cl$ *croît quand le rapport phénol/épichlorhydrine croît ;* corrélativement, la formation des produits supérieurs diminue. Voici quelques résultats obtenus en condensant à 0° 23 g. (0,25 mol.) d'épichlorhydrine avec des quantités variables de phénol en présence de 1 g. de BF_3.

Essais	Phénol	Mol. phénol / Mol. épi.	Solvant (C_6H_6)	Rendement en chlorhydrine (o/o par rapport à l'épi.)		Produits supérieurs
I . .	23,5 g.	1	100 cm³	7,7 g.	16,8 o/o	24 g.
II . .	47	2	100	17,2	37	19,5
III . .	94	4	200	25,05	53,9	15
IV . .	141	6	300	25,2	54,2	14
V . .	188	8	400	30,5	65	11

2° *Influence de la concentration en* BF_3. — Cette influence est faible tant que la concentration en BF_3 n'atteint pas un seuil au delà duquel le rendement en chlorhydrine diminue en raison d'une formation plus grande de produits supérieurs. Ainsi, des essais effectués dans des conditions similaires (condensation à 0° de 0,25 mol. d'épichlorhydrine avec 1 mol. de phénol en présence de 200 cm³ de benzène) avec des quantités variables de BF_3 donnèrent les résultats suivants :

BF_3	Rendement en chlorhydrine		Produits supérieurs
1 g.	25,05 g.	53,9 o/o	15 g.
2 »	26,0 »	56,5 »	13 »
3,2 »	25,3 »	54,3 »	14 »
9,5 »	12,2 »	26,2 »	20,5 »

3° *Influence de la nature du solvant.* — La nature du solvant n'est pas indifférente. Bien que ce point n'ait pas été complètement élucidé, il semble qu'il faille distinguer deux sortes de solvants, les solvants « indifférents » tels que C_6H_6, et les solvants (généralement oxygénés) qui donnent avec BF_3 des complexes qui possèdent des propriétés catalytiques propres, souvent différentes de celles de BF_3 lui-même. Ainsi, en remplaçant dans les essais II et III précédents le benzène par de l'éther sec, qui forme avec BF_3 le complexe BF_3, $(C_2H_5)_2O$ (75), on n'obtient sensiblement pas de chlorhydrine : on retrouve une partie de l'épichlorhydrine inaltérée, et une distillation ne donne en outre qu'une petite fraction E_{12} 110°-130° (surtout 115°-120°) constituée par un liquide halogéné, incolore, et soluble dans l'eau, qui ne fut pas identifié (E_{12} de $C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$: 153°5-155°5).

4° *Catalyse par* BF_3, $2H_2O$. — A la solution benzénique de phénol ayant dissous le BF_3, on ajoute, avant d'y verser l'épichlorhydrine, la quantité d'eau juste nécessaire pour former le dihydrate BF_3, $2H_2O$. La réaction a encore lieu, mais le rendement en chlorhydrine est moitié moindre, toutes autres conditions égales : ainsi la condensation à 0° de 0,25 molécule d'épichlorhydrine avec 1 molécule de phénol dissous dans 200 cm³ de benzène, en présence de 1 g. de BF_3 et 0,5 g. d'eau donna un rendement en chlorhydrine de 26 o/o seulement, au lieu de 53-54 o/o quand on opère avec BF_3 en milieu anhydre.

III. — Structure de la « chlorhydrine » résultant de la condensation de l'épichlorhydrine avec le phénol

A priori, cette condensation peut mener à deux isomères I et II :

$$ArOH + CH_2 - CH - CH_2Cl \begin{cases} \nearrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl & I \\ \searrow CH_2OH - CH(OAr) - CH_2Cl & II \end{cases}$$

En fait, la réaction procède uniquement suivant le mécanisme I comme le montrent les résultats suivants :

1° La chlorhydrine obtenue condensée avec le phénate de Na donne avec un rendement de 94 o/o un éther diphénylique du glycérol que l'on identifia à l'éther α-γ obtenu par condensation de l'α-γ dichlorhydrine avec le phénate de Na (voir chapitre IV) :

$$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5 + ClNa.$$

Une vérification analogue fut faite dans le cas des chlorhydrines obtenues à partir des phénols homologues (voir chapitre II).

2° Si Ar = C_6H_5 les isomères I et II précédents doivent donner par condensation avec le paracrésolate de sodium respectivement les diéthers A et B :

(A) $C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$.
(B) $CH_2OH - CH(OC_6H_5) - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$.

De même, si Ar = paracrésyle, I et II doivent donner respectivement avec le phénate de sodium les diéthers A′, identiques à A, et B′ ≠ B :

(A′) $C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - OC_6H_5$.
(B′) $CH_2OH - CH(OC_6H_4 - CH_3) - CH_2 - O - C_6H_5$.

Or, l'expérience a montré que la chlorhydrine obtenue à partir du phénol forme avec le paracrésolate de sodium un seul diéther (Rdt 98 o/o), identique à celui que la chlorhydrine obtenue à partir du paracrésol donne avec le phénate de sodium (Rdt 93 o/o), qui ne peut être donc que le diéther α-phénylique γ-paracrésylique (voir p. 55 et p. 60) : l'alcoylation de l'épichlorhydrine s'est donc bien faite suivant le mécanisme I.

IV. — Caractéristiques du phénoxy-1 chloro-3 propanol-2

$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$: liquide incolore, sirupeux. $E_{12,5}$ 153°5-155°5 (corr.) ; $d_4^{23,5}$ 1,210 ; $n_D^{23,5}$ 1,542 ; R. M. : tr. 48,49 ; théor. 48,20.

Analyse. — Cl o/o : trouvé 18,86-18,91-19,18 ; théorie 19,03.

Partie expérimentale.

1. — *Préparation de l'épichlorhydrine.* — On part de la dichlorhydrine, corps plus facile à se procurer :

$$CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_2Cl - CH\underset{\diagdown O \diagup}{} - CH_2 + ClNa + H_2O.$$

Nous avons comparé deux modes opératoires différents :

a) action de la soude pulvérisée sur la dichlorhydrine dissoute dans l'éther anhydre [procédé décrit dans *Synthèses organiques* (77)] ;

b) action d'une solution concentrée de soude sur la dichlorhydrine [procédé décrit par Fairbourne, Gibson et Stephens (58-73)].

A rendement égal (77 o/o) le second procédé a l'avantage d'être plus économique (on n'emploie pas d'éther anhydre), plus rapide et plus pratique (il évite la pulvérisation toujours désagréable de la soude).

II. — *Condensation de l'épichlorhydrine avec le phénol.* — Le mode de condensation fut le même dans tous nos essais. A la solution benzénique de phénol ayant dissous le BF_3, et refroidie dans un bain de glace et sel, on ajoute, en agitant fortement, l'épichlorhydrine à une vitesse telle que la température reste comprise entre — 2° et + 2°. Après introduction de toute l'épichlorhydrine, ce qui demande 30 minutes environ pour 23 g. (0,25 mol.), on continue l'agitation pendant 30 minutes, puis on additionne d'eau glacée pour détruire le BF_3. Après quelques instants de repos on sépare la couche aqueuse qui, nous l'avons vérifié dans tous nos essais, est exempte de ClH, puis distille le condensat, débarrassé du benzène, sous pression réduite.

Voici par exemple le bilan de la distillation dans un de nos essais où nous avons condensé 23 g. d'épichlorhydrine (0,25 mol.) avec 94 g. de phénol (1 mol.) en présence de 1 g. de BF_3 :

E_{13} 78°-80° . .	69 g.	phénol
E_{14} 82°-110° . .	2,5 »	
E_{14} 110°-154°. .	0 »	
E_{15} 154°-164°. .	25,1 »	phénoxy-1 chloro-3 propanol-2 (Rdt 53,9 o/o)
Résidu. . . .	15 »	liquide brun clair et visqueux
Pertes	5,4 »	principalement dues au phénol dissous dans la couche aqueuse

Par redistillation la « chlorhydrine » passe en presque totalité sur 2°.

Dans tous nos essais, le condensat, après élimination de l'excès de phénol, avait une masse inférieure à celle que l'on aurait dû obtenir si toute l'épichlorhydrine avait réagi avec une quantité équimoléculaire de phénol. Comme, par ailleurs, nous n'avons jamais observé ni formation de ClH, ni épichlorhydrine inaltérée, nous devons conclure que *globalement* une molécule d'épichlorhydrine réagit avec moins d'une molécule de phénol, c'est-à-dire que les résidus de distillation sont constitués par des produits de condensation d'une molécule de phénol avec plusieurs molécules d'épichlorhydrine.

III. — *Condensation de* $C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$ *avec le phénate de sodium. Ether diphénylique α-γ du glycérol.*

$$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5 + ClNa.$$

On chauffe 1 heure au bain-marie bouillant et au reflux :

Na	2,3 g.	(0,1 at.) dissous dans 80 cm³ d'alcool absolu
Phénol	9,4 »	(0,1 mol.)
Chlorhydrine . .	18,65 »	(0,1 mol.)

Après filtration du sel précipité et élimination par distillation de la majeure partie de l'alcool, on verse le résidu dans 200 cm³ d'eau ; l'éther diphénylique précipite à l'état solide ; après filtration et séchage on en obtient 22,8 g. (Rdt 94 o/o) que l'on fait recristalliser dans l'alcool ; F 81°-82°. L'éther diphénylique préparé à partir de la dichlorhydrine (p. 49) et le mélange de ces deux diéthers fondent également à 81°-82°.

CHAPITRE II

CONDENSATION DE L'ÉPICHLORHYDRINE AVEC DIVERS PHÉNOLS AUTRES QUE C_6H_5OH EN PRÉSENCE DE FLUORURE DE BORE

Etendant nos recherches, nous avons étudié la condensation, dans les mêmes conditions que dans le cas du phénol ordinaire, de l'épichlorhydrine avec les trois crésols, le thymol, l'*o*-cyclohexylphénol, le *p*-bromophénol, le gaïacol et l'*o*-nitrophénol (70). Sauf avec ces deux derniers phénols, on obtient la « chlorhydrine » $Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$, avec un rendement variant, pour un rapport moléculaire 4 du phénol à l'épichlorhydrine, de 34,7 à 63,5 o/o (par rapport à l'épichlorhydrine) :

$$ArOH + CH_2 \underset{O}{\diagdown\diagup} CH - CH_2Cl \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl.$$

Pour les trois crésols, nous avons également étudié l'influence de ce même rapport sur le rendement en chlorhydrine ; cette influence est nette, mais cependant moins marquée que dans le cas du phénol ordinaire. Voici les rendements obtenus dans les différentes condensations, toutes effectuées au sein du benzène et au voisinage de 0°.

	Rendements en chlorhydrine	
	$\frac{\text{mol. phénol}}{\text{mol. épichl.}} = 4$	$\frac{\text{mol. phénol}}{\text{mol. épichl.}} = 8$
o-crésol	50,8 o/o	56,9 o/o
m-crésol	54,8 »	58,8 »
p-crésol	63,5 »	68,7 »
Thymol	44,8 »	
p-bromophénol	34,7 » à 43,2 o/o	
o-cyclohexylphénol	42,7	

Le gaïacol donne surtout des produits supérieurs : nous avons bien obtenu une fraction ayant une température d'ébullition correspondant à celle indiquée par Marle pour le chloro-1 gaïacyloxy-3 propanol-2, mais d'importance trop faible pour que nous ayons pu en poursuivre l'étude.

Enfin avec l'*o*-nitrophénol il n'y a sensiblement pas de réaction, la cause en est peut-être que ce phénol dissout très peu de BF_3.

Caractéristiques des éthers γ-aryliques de l'α-monochlorhydrine

a) *Constantes physiques.*

Ar	E corrigée	d_4^t	n_D^t	Réfraction moléculaire	
				Théorie	Trouvée
o-crésyle	156°-157°/11,5 mm.	1,177/20°5	1,537/20°5	52,81	53,18
m-crésyle	161°-162°/11,5	1,178/16°	1,537/16°	»	53,15
p-crésyle	162°-163°/12	1,177/17°5	1,536/17°5	»	53,11
Thymyle	150°-151°/5	1,102/18°5	1,526/18°5	66,67	67,52
o-cyclohexylphényle	185°-188°/4-5	1,138/15°6	1,544/15°6	73,70	74,46
p-bromophényle	193°-194°/13,5	1,547/20°	1,574/20°	55,96	56,62

b) *Structure.* — Afin de confirmer la structure des éthers précédents, nous les avons condensés avec les phénates correspondants suivant la réaction :

$$Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + ArONa \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - Ar + ClNa.$$

Les diéthers ainsi préparés avec de bons rendements variant entre 73 et 90 o/o ont été identifiés aux diéthers α-γ du glycérol obtenus

par condensation de l'α-dichlorhydrine avec les phénates de Na (chap. IV) :

$$2ArONa + CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - Ar + ClNa.$$

c) *Analyses* (méthode de Baubigny et Chavanne).

Ar	Formule brute	Cl o/o		Br o/o	
		Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
o-crésyle	$C_{10}H_{13}O_2Cl$	17,51	17,70		
m-crésyle	»	17,30-17,34	»		
p-crésyle	»	17,60	»		
Thymyle	$C_{13}H_{19}O_2Cl$	14,08-14,17	14,63		
o-cyclohexylphényle	$C_{15}H_{21}O_2Cl$	12,66-12,74	13,22		
p-bromophényle	$C_9H_{10}O_2BrCl$	13,38-13,43	13,37	30,15-30,25	30,13

Le pourcentage de chlore trouvé dans les dérivés *m*-crésyle, *o*-cyclohexylphényle et thymyle est un peu faible ; cela est probablement dû à une légère décomposition de ces produits lors de leur distillation.

Partie expérimentale.

Le mode de condensation fut chaque fois le même que pour le phénol ordinaire : addition lente de l'épichlorhydrine (15 à 30 minutes pour 0,25 mol.) à la solution benzénique de phénol ayant dissous le BF_3, fortement agitée et refroidie dans la glace, puis agitation pendant 30 minutes, et traitement du condensat de la façon habituelle. On ne constata jamais d'élimination de ClH.

I. — Condensation de l'épichlorhydrine avec l'ortho, le méta ou le paracrésol

	Essais A	Essais B
Crésol	108 g. (1 mol.)	216 g. (2 mol)
Epichlorhydrine	23 g. (0,25 mol.)	23 g. (0,25 mol.)
Benzène	200 cm³	400 cm³
BF_3	1 g. environ	1 g. environ

Avec l'orthocrésol on isola par distillation une fraction E_{12} : 157°-175° de 25,4 g. (Rdt 50,8 o/o) pour l'essai A et de 28,5 g. (Rdt 56.9 o/o) pour l'essai B ; par rectification de ces fractions, on obtint l'éther γ o-crésylique de l'α-monochlorhydrine passant sur 1° : $E_{11,5}$ corr. 156°-157°. Masse des produits supérieurs : essai A : 14,5 g. ; essai B : 11,5 g.

Avec le métacrésol : E_{12} 159°-175° : 27,4 g. et 29,4 g. respectivement, dont, par rectification la presque totalité passe sur 1° : $E_{11,5}$ corr. 161°-162°. Masse des produits supérieurs : 16 et 13 g.

Avec le paracrésol : E_{12} 160°-175° : 31,7 g. et 34,3 g. respectivement ; par rectification : E_{12} corr. 162°-163°. Masse des produits supérieurs : 12 et 8 g. respectivement.

Condensation des « chlorhydrines » précédentes avec les crésolates correspondants. Ethers dicrésyliques α-γ du glycérol.

$$C_6H_4(CH_3)-O-CH_2-CHOH-CH_2Cl + CH_3-C_6H_4-ONa \rightarrow [C_6H_4(CH_3)-O-CH_2]_2CHOH + ClNa.$$

On chauffe 3 heures au bain-marie bouillant et au reflux :

Na	1,15 g.	(0,05 at.) dissous dans 65 cm³ d'alcool absolu
Crésol (*o*, *m* ou *p*.).	5,38 »	(0,05 mol.)
Chlorhydrine . .	10 »	(0,05 mol.)

Après filtration du sel précipité et distillation de la majeure partie de l'alcool, le résidu est versé dans 200 à 300 cm³ d'eau.

1° *L'éther diparacrésylique* précipite sous forme solide. Après filtration et séchage on obtient 12,2 g. d'un produit blanc (Rdt 90 o/o) qui fut recristallisé dans l'alcool F 87°-88°. L'éther diparacrésylique préparé à partir de la dichlorhydrine fond à 88°-88°5, et le mélange de ces deux diéthers à 88°-88°5.

2° *L'éther diorthocrésylique* précipite sous forme huileuse : $E_{17,5}$ corr. 232°5-234°5 ; n_D 1,5590 ; rdt 11 g. ou 81 o/o. L'éther diorthocrésylique préparé à partir de la dichlorhydrine a pour caractéristiques $E_{13,7}$ 226°5 ; E_{24} 243°7 ; n_D^{20} 1,5605. Afin de prouver l'identité de ces deux diéthers, on compara leurs dérivés dibromés préparés suivant le mode opératoire décrit p. 52 : dérivé dibromé du premier diéther : F 77°5-78° ; dérivé dibromé du deuxième : F 78°-79° ; mélange des deux dérivés : F 77°5-78°.

3° *L'éther dimétacrésylique* précipite sous forme huileuse : $E_{13,5}$ corr. 233°-234° ; n_D^{18} 1,5610 ; rdt 10 g. ou 73,5 o/o. L'éther dimétacrésylique préparé à partir de la dichlorhydrine (p. 50) a pour caractéristiques : $E_{13,5}$ 233° ; $n_D^{18,5}$ 1,5612. On compara les phényluréthannes de ces deux diéthers : phényluréthanne du premier diéther : F 80°-80°5 ; du deuxième : F 80°5-81° ; mélange des deux phényluréthannes : F 80°-80°5.

II. — Condensation de l'épichlorhydrine avec le thymol

Thymol	97,5	g. (2/3 mol. env.)
Epichlorhydrine. . .	15,4	» (1/6 mol.)
Benzène	200	cm³
BF_3	1,05	g.

Condensation effectuée entre 2°5 et 5° (la solution benzénique de thymol commence à cristalliser, pour la concentration utilisée, vers 1°). On obtint entre 135° et 152° sous 2 mm. (temp. non corr.) 18,1 g. de la chlorhydrine attendue qui, par rectification, passe presque entièrement sur 1° : E_5 corr. 150°-151°. Produits supérieurs : 12,5 g.

Condensation de la chlorhydrine précédente avec le thymate de Na. *Ether dithymylique du glycérol.*

$$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7) - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)ONa \rightarrow [C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)O - CH_2]_2CHOH + ClNa.$$

Na	0,475	g. (0,0206 at.) dissous dans 30 cm³ d'alcool absolu
Thymol . .	3,09	» (0,0206 mol.)
Chlorhydrine.	5	» (0,0206 »)

On procède comme pour les éthers dicrésyliques. L'éther dithymylique précipite sous la forme d'un liquide visqueux (6,41 g. soit 87,5 o/o) qui amorcé à l'aide de quelques cristaux d'éther dithymylique préparé à partir de la dichlorhydrine (p. 50) cristallise lentement en une masse solide blanche F 42°-43°.

III. — Condensation de l'épichlorhydrine avec le gaïacol

Gaïacol	99	g. (0,8 mol.)
Epichlorhydrine	18,5	» (0,2 »)
Benzène.	200	cm³
BF_3	0,95	g.

Après élimination de l'excès de gaïacol, on obtint, entre 165° et 185° sous 7 mm. (temp. non corr.), 7,8 g. d'un liquide halogéné, visqueux, légèrement opalin, bleuissant assez rapidement, et dont la majeure partie passe entre 165° et 170°, température du même ordre que celle donnée par Marle (62) pour l'ébullition du gaïacyloxy-1 chloro-3 propanol-2 (E_{15} corr. 183°). En supposant la fraction précédente constituée par ce dernier produit, le rendement brut ne serait que de 18 o/o, par conséquent très peu intéressant. Par suite, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de cette fraction. Notons cependant que la masse des produits supérieurs atteint ici 19 g., soit 71 o/o de la masse totale du condensat, tandis que dans toutes nos autres condensations, 27 à 41 o/o seulement du condensat étaient constitués par des produits supérieurs.

IV. — Condensation de l'épichlorhydrine avec l'orthocyclohexylphénol

o-cyclohexylphénol	176 g. (1 mol.)
Epichlorhydrine	23 » (0,25 »)
Benzène	200 cm³
BF_3	1 g.

On obtint 28,35 g. de chlorhydrine, liquide très visqueux E_6 186°-205°, qui, rectifié, passe sur 3°5 : E_{4-5} corr. 185°-188°5. Produits supér. 19 g.

Condensation de la chlorhydrine précédente avec l'o-cyclohexylphénate de Na. *Ether diorthocyclohexylphénylique α-γ du glycérol.*

$$C_6H_{11} - C_6H_4 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + C_6H_{11} - C_6H_4 - ONa \rightarrow [C_6H_{11} - C_6H_4 - O - CH_2]_2CHOH + ClNa.$$

Na	0,43 g. (0,0186 at.) dissous dans 40 cm³ d'alcool absolu
o-cyclohexylph.	3,28 » (0,0186 mol.)
Chlorhydrine .	5 » (0,0186 »)

On procède comme pour les éthers dicrésyliques. L'éther diorthocyclohexylphénylique précipite sous la forme d'un liquide très visqueux (Rdt 6,54 g., soit 71 o/o) que l'on transforme en dérivé acétylé solide par action de l'anhydride acétique en solution pyridinique : F (après deux recristallisations dans l'alcool) 110°-112°. Le dérivé acétylé de l'éther diorthocyclohexylphénylique obtenu à partir de la dichlorhydrine (p. 50) fondait à 111°75-112°75.

V. — Condensation de l'épichlorhydrine avec le parabromophénol

p-bromophénol	173 g. (1 mol.)
Epichlorhydrine.	23 » (0,25 »)
Benzène	400 cm³
BF_3	1 g.

La condensation fut effectuée entre 5° et 7°5 (à plus basse température la solution de *p*-bromophénol cristallise). On obtint, entre 170° et 190°, une fraction de 23 g. qui, à la rectification, passa en majeure partie sur un degré : $E_{13,5}$ corr. 193°-194° (Rdt 34,7 o/o). Cette fraction était constituée par un liquide huileux, incolore à chaud, mais se troublant à température ordinaire par suite de l'apparition de petites particules « laineuses » qui tendent, après un long repos (15 jours à 1 mois), à se rassembler à la surface, laissant le reste du produit absolument transparent. Dans cet essai, nous avions uti-

lisé du *p*-bromophénol commercial ; un deuxième essai fut effectué avec du *p*-bromophénol que nous avions préparé nous-même par bromuration du phénol : on obtint une fraction identique avec un rendement de 43,2 o/o présentant les mêmes phénomènes. Dans aucun des deux essais, on n'observa d'élimination de ClH.

Malgré leur « hétérogénéité », ces fractions ont une teneur en Cl + Br et une réfraction moléculaire en bon accord avec celles du *p*-bromophénoxy-1 chloro-3 propanol-2. Elles se transforment bien, par condensation avec le *p*-bromophénate de Na, en éther di-*p*-bromophénylique du glycérol. Cependant, plusieurs recristallisations de ce diéther furent nécessaires pour obtenir un point de fusion convenable. Il semble donc que l'on soit en présence d'une trace d'impureté difficile à éliminer par distillation.

Condensation de la chlorhydrine précédente avec le p-*bromophénate de* Na. *Ether diparabromophénylique* α-γ *du glycérol.*

$$Br-C_6H_4-O-CH_2-CHOH-CH_2Cl + Br-C_6H_4-ONa \rightarrow [Br-C_6H_4-O-CH_2]_2CHOH + ClNa$$

Na	0,45 g.	(0,0188 at.) dissous dans 40 cm³ d'alcool absolu
p-bromophénol.	3,26 »	(0,0188 mol.)
Chlorhydrine .	5 »	(0,0188 »)

En opérant de la façon habituelle on obtient 5,76 g. de diéther (Rdt 76 o/o), qu'il fallut faire recristalliser une fois dans l'alcool et deux fois dans CCl_4 avant d'obtenir un point de fusion net : 90°-91°. Ether di-*p*-bromophénylique obtenu à partir de la dichlorhydrine F 91°-91°5. Mélange de ce diéther avec le diéther précédent F 91°-92°.

VI. — Essai de condensation de l'épichlorhydrine avec l'orthonitrophénol

Après avoir fait barboter 6 à 8 g. de BF_3 dans une solution de 7 g. de ce phénol dans 15 cm³ de benzène, on constata que seulement 0,3 g. de BF_3 s'était dissous. Le liquide était passé du jaune au rouge et, après un repos de plusieurs heures, laissa déposer quelques gouttelettes huileuses. L'addition d'épichlorhydrine à une telle solution, refroidie vers 0° se fait sans dégagement de chaleur apparent. Après élimination du solvant, de l'épichlorhydrine et de l'*o*-nitrophénol n'ayant pas réagi, il ne reste qu'un résidu halogéné insignifiant.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ÉPICHLORHYDRINE SUR L'ANISOLE EN PRÉSENCE DE BF_3

Lorsqu'on ajoute de l'épichlorhydrine à de l'anisole ayant dissous du BF_3, il y a un fort dégagement de chaleur, tandis que le mélange vire au jaune puis au rouge, sans qu'il y ait aucune formation de ClH. Nous avons donc jugé utile d'étudier cette réaction, bien qu'une condensation analogue à celle que l'on obtient avec les phénols, c'est-à-dire :

$$C_6H_5 - O - CH_3 + CH_2Cl - CH - CH_2 \rightarrow CH_2Cl - CH(OCH_3) - CH_2 - O - C_6H_5$$

semble *a priori* peu probable (1).

Trois modes opératoires différents furent utilisés : l'épichlorhydrine fut ajoutée :

1° à de l'anisole pris à température ordinaire, et en refroidissant de telle sorte que la température ne dépasse jamais 60° ;

2° à de l'anisole refroidi vers 0° par un bain de glace et sel ;

3° à une solution benzénique d'anisole également maintenue au voisinage de 0°.

Dans tous nos essais, le rapport moléculaire des réactants épichlorhydrine/anisole fut de 1/4 et la quantité de BF_3 dissoute dans l'anisole de l'ordre de 5 à 10 g. par molécule d'épichlorhydrine.

---

(1) Notons que Meerwein et ses collaborateurs (78) ont mis en évidence une réaction entre l'épichlorhydrine et les éthers aliphatiques, en présence de BF_3 ; par exemple, en faisant agir le complexe $(C_2H_5)_2O$, BF_3 sur l'épichlorhydrine ils obtinrent un ester borique I et un sel d'oxonium tertiaire II (fluoborate de triéthyloxonium) suivant la réaction globale :

$$3CH_2Cl - CH - CH_2 + 6ROR + 4BF_3 \rightarrow \underset{\text{I}}{\left[\begin{matrix} CH_2Cl \\ RO - CH_2 \end{matrix}\right]_3 B} + 3\underset{\text{II}}{[R_3O]BF_4}$$

($R = CH_3$, C_2H_5 ou nC_3H_7).

La décomposition du mélange réactionnel par l'eau donne, si $R = C_2H$, de l'alcool et de l'éther α-éthylique du γ-chloropropylène glycol :

$$CH_2Cl - CHOH - CH_2 - O - C_2H_5$$

(saponification de I) avec un rendement de 72 o/o.

Quel que fût le mode opératoire, on constata chaque fois :

1° qu'après élimination de l'anisole, la masse du « condensat » était sensiblement égale à la masse de l'épichlorhydrine mise en œuvre ;

2° que ce « condensat » n'était pas distillable sans décomposition, même sous pression réduite. La distillation ne commence, si l'on néglige une très petite fraction de tête, que vers 220° sous 13 à 15 mm., en donnant lieu à une très forte décomposition.

Il semble donc qu'il y ait eu non pas réaction entre l'anisole et l'épichlorhydrine, mais simplement polymérisation de ce dernier corps, l'anisole n'ayant joué qu'un rôle de solvant.

Notons d'ailleurs que lorsqu'on fait passer un courant de BF_3 dans de l'épichlorhydrine il y a également formation, avec un grand dégagement de chaleur, d'une masse brune très visqueuse distillant au-dessus de 180° sous 3,5 mm. avec très forte décomposition.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DES ÉTHERS DIARYLIQUES SYMÉTRIQUES DU GLYCÉROL PAR CONDENSATION DE LA DICHLORHYDRINE α-γ AVEC LES PHÉNOLS

Nous avons étudié la préparation des éthers diaryliques symétriques à partir de la dichlorhydrine suivant la réaction :

$$CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl + 2ArONa \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - Ar + 2ClNa.$$

Ce travail fut entrepris pour les raisons suivantes :

1° On a vu (chap. I et II) que dans le but de confirmer leur structure, nous avons condensé les « chlorhydrines » résultant de l'action de l'épichlorhydrine sur les phénols avec les phénates correspondants :

$$Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + ArONa \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - Ar + ClNa.$$

Pour identifier les diéthers ainsi obtenus, que nous pensions bien être des diéthers α-γ du glycérol, nous avons pensé que le plus simple était de les comparer aux corps de ce type obtenus par une autre méthode.

2° Nos recherches sur la préparation des chlorures de diaryloxy-isopropyle nécessitaient d'assez grandes quantités de certains de ces diéthers.

Travaux antérieurs. — On peut classer de la façon suivante les différents modes de préparation des éthers diaryliques symétriques décrits jusqu'ici :

I. — *Action de la dichlorhydrine sur un mélange fondu de phénol et de* KOH.

II. — *Condensation de l'épichlorhydrine avec les phénols en présence de* C_2H_5ONa (réaction II de la p. 28). — Ce procédé exige la préparation préalable de l'épichlorhydrine à partir de la dichlorhydrine.

III. — *Action du phénate de sodium sur la triacétine du glycérol.* — Sin Iti Kawaï obtint ainsi, après hydrolyse subséquente du groupement acétyle fixé sur le carbone secondaire, l'éther diphénylique.

IV. — *Action de l'épichlorhydrine sur le phénol en tube scellé ou en présence de soude aqueuse.* — Les rendements sont faibles (voir Généralités).

V. — *Action du phénol sur les éthers aryliques du glycidol en présence de* C_2H_5ONa *ou de* NaOH :

$$C_6H_5OH + C_6H_5 - O - CH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2$$

$$\rightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5.$$

Cette réaction se fait avec un bon rendement. Cependant la préparation préliminaire de l'épichlorhydrine à partir de la dichlorhydrine (Rdt 78 à 85 o/o), puis celle de l'éther du glycidol par action de l'épichlorhydrine sur le phénol en présence de soude (Rdt 30 à 40 o/o) abaissent finalement le rendement par rapport au produit initial, la dichlorhydrine. Notons que l'éther du glycidol peut se préparer directement à partir de la dichlorhydrine suivant la méthode de Fairbourne, Gibson et Stephens (58), par addition lente d'une solution de soude à un mélange de phénol et de dichlorhydrine à 70°-80° (Rdt 63 o/o).

VI. — *Condensation des éthers γ-aryliques de l'α-monochlorhydrine avec les phénates.* — Il s'agit de la méthode que nous avons utilisée précédemment pour confirmer la structure des éthers de l'α-monochlorhydrine préparée à partir de l'épichlorhydrine. Bien qu'elle se fasse avec de bons rendements, cette réaction ne constitue pas un mode de préparation intéressant des diéthers car elle introduit deux stades intermédiaires : préparation de l'épichlorhydrine, puis condensation de celle-ci avec le phénol. On verra cependant plus loin l'intérêt qu'elle présente pour la préparation des éthers dyssymétriques.

Le tableau ci-dessous résume l'essentiel des résultats publiés sur la préparation des éthers diaryliques symétriques Ar — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — Ar.

Ar	Mode de préparation	Rendement o/o	
Phényle	I	80	Rössing (52) ; Fairbourne (58).
	II	75	Lindemann (53) ; Boyd et Marle (55).
	III	?	Sin Iti Kawai (71).
	IV	3 à 12,5	Fourneau (56) ; Boyd et Marle (55) ; Böeseken (57).
	V	82 à 85	Lindemann (53) ; Boyd et Marle (55).
	VI	?	Lindemann (53).
o-crésyle	I	?	Fairbourne (72-73).
o-crésyle	II	37	Boyd (61).
m-crésyle	I	?	Fairbourne (72-73).
	II	23,3	Boyd (61).
p crésyle	I	?	Fairbourne (72-73).
	II	?	Lindemann (53).
Thymyle	II	?	Boyd et Marle (63).
Carvacryle	II	?	Marle (62).
p-nitrophényle	II	?	Marle (62) ; Fourneau (66).
o-nitrophényle	I	?	Brenans (64).
2-4-dinitrophényle	IV	?	»
α-naphtyle	IV	?	Fourneau (56).
	II	?	Marle (62).
s-tribromophényle	II	?	»
Gaïacyle	II	?	»
p?-bromophényle	bromuration éth. diphénylique	?	Böeseken (57).

Résultats de nos travaux. — 1° *Mode opératoire utilisé.* — On a vu que Rössing et Fairbourne faisaient agir la dichlorhydrine sur le phénate fondu ; ce dernier, obtenu en chauffant vers 120° un mélange de phénol et de soude ou de potasse, est une masse boueuse qui se solidifie dès que la température baisse un peu. Nous avons trouvé plus pratique d'ajouter la dichlorhydrine à la solution du phénol dans de l'alcool absolu ayant dissous la quantité correspondante de Na. Il suffit de chauffer ensuite l'ensemble quelques heures au bain-marie bouillant, ce qui ne nécessite aucune surveillance *à la condition d'employer un ballon d'un volume assez grand* pour que les soubresauts, qui se produisent dès que la quantité de sel déposé est notable, ne projettent une partie du mélange réactionnel dans le réfrigérant qui le surmonte. La condensation terminée, une simple filtration permet de séparer le ClNa formé (insoluble dans l'alcool absolu). Par distillation, on récupère ensuite l'alcool absolu en presque totalité.

Dans le cas, où le diéther est peu soluble dans l'alcool froid (éther di-*p*-crésylique par exemple), on sépare le ClNa par filtration de la solution alcoolique chaude, et l'on obtient dans le filtrat, par refroidissement, une cristallisation du diéther à l'état pur.

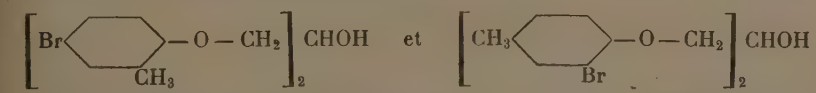
Nous avons préparé ainsi avec d'excellents rendements tous les diéthers que nous avons obtenus précédemment par condensation des

éthers γ-aryliques de l'α-monochlorhydrine avec les phénates correspondants, ainsi que les diéthers gaïacylique, ortho et paracyclohexylphényliques. Parmi eux seuls les diéthers phénylique et crésyliques avaient été jusqu'ici obtenus à partir de la dichlorhydrine. Les éthers cyclohexylphényliques n'avaient pas encore été décrits.

Tous ces diéthers sont très stables : ainsi l'éther diphénylique n'est sensiblement pas hydrolysé par la potasse alcoolique à 10 o/o, même après 5,30 heures de chauffage au bain-marie bouillant.

2° *Action du brome sur les diéthers phényliques, o- et p-crésyliques.* — *a*) Böeseken (57), par action du brome sur l'éther diphénylique, obtint un dérivé dibromé F 81°5, auquel il assigna *a priori* la structure d'un dérivé *p-p'*. Reprenant son travail, nous avons obtenu effectivement avec un excellent rendement (70 o/o) un dérivé dibromé, mais qui fondait à 91°-92°, et fut trouvé identique au produit de la condensation du *p*-bromophénol avec la dichlorhydrine : sa structure *p-p'* est donc hors de doute ; seul le point de fusion donné par Böeseken est aberrant.

b) Les diéthers *o*- et *p*-crésyliques nous fournirent de même avec de très bons rendements (85 et 88 o/o), par action du brome, des dérivés dibromés auxquels on peut assigner, *a priori*, les structures suivantes :



3° *Caractéristiques des diéthers* Ar — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — Ar *préparés :*

Ar	Rendement	F	E corrigée	d_t^t	n_D^t
Phényle	94 o/o	81°-82°	224°5/17,5 mm		
o-crésyle (*a*)	79,4		226,5/13,7	1,111/20°	1,5605/20°
m-crésyle (*b*)	81		233/13,5	1,110/18°5	1,5612/18°5
p-crésyle	75	88-88,5			
Thymyle	76	42-43	248/13		
Gaïacyle	95,5	72,5-73,5			
p-cyclohexylphényle (*c*)	64	122			
o-cyclohexylphényle (*d*)	65	63-64	305,5-307,5/13		
p-nitrophényle	65	144,5-145,5			
p-bromophényle	97	91-91,5			
	70 (*e*)	91-92			
p?-bromo *o*-crésyle	88 (*e*)	78-79	295,5-298,5/15		
o?-bromo *p*-crésyle	85 (*e*)	88-89	287-287,5/14		

(*a*) R. M. calculée 78,315, trouvée 79,22 ; phényluréthanne F 81°5-82°.
(*b*) R. M. calculée 78,315, trouvée 79,39 ; phényluréthanne F 80°5-81°.
(*c*) Dérivé acétylé F 83°5-84°5.
(*d*) Dérivé acétylé F 111°75-112°75 ; phényluréthanne F 136°5-137°.
(*e*) Rendement de la bromuration du diéther correspondant.

4° *Analyses :*

Ar		C o/o		H o/o	
		Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
o-crésyle	$C_{17}H_{20}O_3$	74,85	75,00	7,42	7,35
m-crésyle	»	74,83	»	7,41	»
p-crésyle	»	74,63	»	7,53	»
Thymyle	$C_{23}H_{32}O_3$	77,18	77,52	9,08	8,99
Gaïacyle.	$C_{17}H_{20}O_5$	67,46	67,11	6,69	6,58
p-cyclohexylphényle . .	$C_{27}H_{36}O_3$	79,81	79,41	8,87	8,82
o-cyclohexylphényle. .	»	79,78	»	8,80	»

		Br o/o	
		Trouvé	Calculé
p-bromophényle . . .	$C_{15}H_{14}O_3Br_2$	39,33 (*a*) 39,59 (*b*)	39,80
p?-bromo *o*-crésyle . .	$C_{17}H_{18}O_3Br_2$	37,08	37,21
o?-bromo *p*-crésyle . .	»	36,74	»

		N o/o (Méthode de Dumas)	
		Trouvé	Calculé
p-nitrophényle. . . .	$C_{15}H_{14}O_7N_2$	8,46	8,38
Phényluréthannes			
Ether di-*o*-crésylique .	$C_{24}H_{25}O_4N$	3,64	3,58
Ether di-*m*-crésylique .	»	3,53	»
Ether di-*o*-cyclohexyphénylique	$C_{34}H_{41}O_4N$	2,71	2,66

a) Diéther préparé à partir de la dichlorhydrine.
b) Diéther préparé par bromuration de l'éther diphénylique.

L'acétylation des éthers dicyclohexylphényliques, en milieu pyridinique donna les résultats suivants :

Ether diorthocyclohexylphénylique. OH o/o : trouvé 4,26 ; calc. 4,16.
Ether diparacyclohexylphénylique. OH o/o : trouvé 4,20 ; calc. 4,16.

Partie expérimentale.

Le mode de condensation fut le même dans tous les cas : chauffage 3 à 4 heures, au bain-marie bouillant, du mélange de phénate de Na (obtenu en ajoutant le phénol à la quantité correspondante de Na dissoute dans l'alcool absolu) avec la dichlorhydrine dans un ballon ayant un volume au moins égal à 3 ou 4 fois le volume du mélange, puis filtration pour séparer le NaCl et lavage de celui-ci avec un peu d'alcool chaud qu'on ajoute au filtrat.

Dans le cas général, la majeure partie de l'alcool fut éliminée par distillation de ce filtrat, et le résidu versé dans 300 à 400 cm³ d'eau froide ; le diéther précipitait :

a) soit à l'état solide : il suffisait alors de le filtrer, et, après séchage à l'air, de le recristalliser ;

b) soit sous forme huileuse : dans ce cas, il était séparé de l'eau par décantation ou extraction au benzène, puis distillé.

Dans quelques cas, après séparation du sel, le filtrat cristallisa par refroidissement et donna directement le diéther à l'état pur.

1° *Ether diphénylique du glycérol :* $C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5$.

Na.	23 g.	(1 at.) dissous dans 500 cm³ d'alcool absolu
Phénol	94 »	(1 mol.)
Dichlorhydrine. .	64,5 »	(0,5 mol.)

Après séparation du sel, une partie du diéther (51 g.) cristallisa dans le filtrat par simple repos. On obtint au total 114,9 g. de diéther brut et 100,5 g. de diéther pur recristallisé dans l'alcool : cristaux blancs, brillants, se sublimant lentement vers 150°-160°, F 81°-82°.

Action de la potasse alcoolique à 10 o/o sur l'éther diphénylique. — 12,2 g. (0,05 mol.) de diéther furent chauffés à 100° pendant 5,30 heures avec une solution de 5,6 g. (0,1 mol.) de KOH dans 60 cm³ d'alcool. Après élimination de l'alcool, le résidu versé dans un bécher d'eau froide donna un abondant précipité blanc, qui fut filtré après neutralisation de l'ensemble par ClH : on récupéra ainsi 12,14 g. d'éther diphénylique ; dans ces conditions le diéther ne s'était donc pas hydrolysé.

2° *Ether diorthocrésylique du glycérol :* $C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$.

Na.	23 g.	(1 at.) dissous dans 500 cm³ d'alcool absolu
o-crésol	108 »	(1 mol.)
Dichlorhydrine. .	64,5 »	(0,5 mol.)

A la distillation on obtint 108 g. de diéther passant entre 186° et

211° sous 6 mm. Cette fraction, redistillée, passa à point fixe $E_{13,7}$ corr. 226°5 : liquide incolore et visqueux (¹).

3° *Ether dimétacrésylique du glycérol :* $C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$. — Mêmes proportions que ci-dessus mais en substituant le métacrésol à l'ortho. On obtint 110 g. de diéther, liquide incolore et visqueux.

4° *Ether diparacrésylique du glycérol :* $C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$. — Mêmes proportions qu'au 2°, mais en substituant le para à l'orthocrésol. ClNa est séparé par filtration du mélange tiède. Par refroidissement 64 g. de diéther cristallisent ; après deux concentrations successives des eaux-mères, on en obtient encore 30,3 et 7,9 g. ; cristaux blancs et brillants.

5° *Ether dithymylique :* $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$.

Na.	7,7 g. (1/3 at.) dissous dans 150 cm³ d'alcool absolu
Thymol	50 » (1/3 mol.)
Dichlorhydrine . .	21,5 » (1/6 mol.)

A la distillation on obtint 45 g. de diéther qui commença à cristalliser quelques jours après son isolement et donna finalement un solide blanc, d'aspect cireux.

6° *Ether digaïacylique du glycérol :* $C_6H_4(OCH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(OCH_3)$.

Na.	7,7 g. (13 at.) dissous dans 250 cm³ d'alcool absolu
Gaïacol	41,3 » (1/3 mol.)
Dichlorhydrine. .	21,5 » (1/6 mol.)

On obtint 48,5 g. de diéther qui fut recristallisé dans CCl_4.

7° *Ether diorthocyclohexylphénylique :* $C_6H_{11} - C_6H_4 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4 - C_6H_{11}$.

Na.	5,75 g. (0,25 at.) dissous dans 250 cm³ d'alcool absolu
o-cyclohexylph . .	44 » (0,25 mol.)
Dichlorhydrine. .	16,1 » (0,125 mol.)

On obtint 33 g. de diéther sous la forme d'un liquide extrêmement visqueux, jaunissant assez rapidement à l'air E_{13} corr. 305°5-307°5 et qui ne cristallisa pas même après 1 mois de repos. Mais une solution alcoolique d'un peu de ce diéther, abandonnée à l'air plusieurs semaines, donna, après évaporation lente du solvant, quelques cris-

(¹) Boyd (61) décrit l'éther diorthocrésylique comme une huile se transformant lentement en une masse de cristaux F 36°-37°. Même un an après son isolement le diéther que nous avons préparé était encore liquide. Fairbourne (72) décrit également ce diéther comme un liquide.

taux. Une solution alcoolique du reste du diéther, amorcée avec les cristaux précédents, cristallisa immédiatement avec prise en masse.

Le diéther solide obtenu a un curieux comportement : séparé du solvant par filtration et essorage, il se présente sous la forme d'un produit microcristallin ; abandonné à temp. ordinaire (20 à 25°) dans l'air ou le vide sulfurique, il se ramollit très fortement ; laissé ensuite une nuit dans un endroit frais (10° à 15°), il se resolidifie, devient facile à pulvériser, et ne se ramollit plus par retour à 20°-25° ; chauffé en tube capillaire, il se rétracte vers 52°, puis fond à 63°-64°. Recristallisé deux fois dans l'alcool, ce diéther présente encore le même phénomène.

8° *Ether diparacyclohexylphénylique :* $C_6H_{11} — C_6H_4 — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — C_6H_4 — C_6H_{11}$. — Mêmes proportions qu'au 7°, mais en utilisant du paracyclohexylphénol. Après chauffage au bain-marie, le mélange réactionnel se prit en masse par refroidissement. Après addition de 500 cm³ d'alcool, on sépara le sel par filtration de la solution presque bouillante. Par refroidissement le filtrat fournit 22 g. de diéther sous forme de fines aiguilles F 120°-121°75 ; après recristallisation dans l'alcool F 122° ; une troisième cristallisation dans CCl_4 ne modifia pas ce point de fusion. Une concentration des eaux-mères fournit encore 10,6 g. de diéther.

9° *Ether diparanitrophénylique :* $C_6H_4(NO_2) — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — C_6H_4(NO_2)$.

Na.	5,75 g. (0,25 at.)	dissous dans 130 cm³ d'alcool absolu
p-nitrophénol . .	34,75 » (0,25 mol.)	
Dichlorhydrine. .	16,1 » (0,125 mol.)	

L'addition du paranitrophénol à l'alcoolate de Na donna un précipité rouge vif de phénate. Après addition d'une nouvelle quantité d'alcool (200 cm³) et de la dichlorhydrine, l'ensemble fut chauffé 4 heures au bain-marie bouillant, puis filtré à chaud pour séparer le sel. Le diéther précipité par refroidissement du filtrat fut séparé et lavé sur filtre avec de la soude, puis à l'eau ; on obtint ainsi 14,2 g. de diéther légèrement jaune qui fut recristallisé dans un grand volume d'alcool bouillant. Des eaux-mères on en récupéra encore 12,9 g.

10° *Ether diparabromophénylique :* $C_6H_4Br — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — C_6H_4Br$.

Na.	7,7 g. (1/3 at.)	dissous dans 200 cm³ d'alcool absolu
p-bromophénol. .	57,7 » (1/3 mol.)	
Dichlorhydrine. .	21,5 » (1/6 mol.)	

On obtint 65 g. de diéther, qui fut recristallisé dans 200 cm³ de CCl_4.

11° *Action du brome sur l'éther diphénylique du glycérol. Autre mode de préparation de l'éther diparabromophénylique du glycérol.* — 24,4 g. de diéther (0,1 mol.) furent dissous dans 100 cm³ de CCl_4 chaud. A la solution refroidie vers 50°-60° (à plus basse température, il y aurait cristallisation) on ajouta par petites fractions et en agitant 32 g. de brome (0,2 mol.). Après un repos de 2 heures, le dérivé bromé précipité fut filtré; ce précipité, imprégné de brome, fut agité avec une solution de soude à 30 o/o bouillante. Rdt brut 28,16 g. Par recristallisation dans 50 cm³ de CCl_4, on obtint 24 g. d'un produit blanc F 91°-92°, auquel l'analyse assigna la formule $C_{15}O_3H_{14}Br_2$, identique à l'éther di-*p*-bromophénylique ci-dessus (même P. F. seuls ou mélangés).

12° *Action du brome sur l'éther diorthocrésylique du glycérol.* — A une solution de 13,6 g. de diéther (0,05 mol.) dans 50 cm³ de CCl_4, on ajoute, à température ordinaire et en agitant, 16 g. de brome (0,1 mol.) ; aucune précipitation même après repos ; par distillation sous p. réduite, on obtint 18,85 g. de dérivé bromé, liquide extrêmement visqueux; une solution alcoolique d'un peu de ce liquide, évaporée lentement à l'air, donna une croûte blanche solide. Une solution alcoolique concentrée du dérivé restant, amorcée à l'aide du solide ainsi obtenu, cristallisa lentement : fines aiguilles F 78°-79°. Une deuxième cristallisation ne modifia pas ce P. F.

L'analyse assigna à ce composé la formule d'un dérivé dibromé $C_{17}H_{18}O_3Br_2$, qui est probablement le di[bromo-4 méthyl-2 phénoxy]1-3 propanol 2.

13° *Action du brome sur l'éther diparacrésylique du glycérol.* — Même mode opératoire qu'au 12° ; toutefois les 13,6 g. de diéther furent dissous dans 250 cm³ de CCl_4 et le brome ajouté à la solution encore tiède, pour éviter que celle-ci ne cristallisât. A la distillation, on obtint 18,2 g. d'un liquide jaune clair très visqueux, qui se solidifia lentement, F (après deux cristallisations dans l'alcool) 88°-89°.

Ce composé répond à la formule $C_{17}H_{18}O_3Br_2$, et il est probable qu'il s'agit du di[bromo-2 méthyl-4 phénoxy]-1-3 propanol-2.

CHAPITRE V

CONDENSATION DE LA DICHLORHYDRINE AVEC LE PHÉNOL EN PROPORTION ÉQUIMOLÉCULAIRE

On a vu que la condensation de 1 molécule de dichlorhydrine avec 2 molécules de phénate donne, avec de bons rendements, des éthers diaryliques symétriques α-γ du glycérol. Par condensation en propor-

tion équimoléculaire de la dichlorhydrine avec les phénates, on pourrait s'attendre à former les éthers γ-aryliques de l'α-monochlorhydrine suivant la réaction :

$$\left.\begin{array}{l} CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl + ArONa \\ \qquad \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + ClNa \end{array}\right\} \text{(I)}$$

c'est-à-dire les dérivés que nous avons obtenus par condensation de l'épichlorhydrine avec les phénols en présence de BF_3.

Nous avons jugé nécessaire d'étudier la condensation (I) qui, si elle se faisait avec un bon rendement, constituerait un mode de préparation des plus simples des éthers $Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$, et enlèverait par suite tout intérêt *pratique* à notre étude de la condensation épichlorhydrine-phénol.

Nous avons constaté que la condensation de la dichlorhydrine avec le phénate de Na, pris en proportion équimoléculaire, donne en fait un mélange d'éther γ-phénylique de l'α-monochlorhydrine et d'éther phénylique du glycidol, qui semble résulter globalement de la réaction (I) et de la suivante :

$$\left.\begin{array}{l} CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl + 2C_6H_5ONa \\ \qquad \rightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2 + C_6H_5OH + ClNa. \end{array}\right\} \text{(II)}$$

La teneur en chlore de ce mélange (12,8 o/o) montre qu'il renferme sensiblement 67 o/o du premier éther pour 33 o/o du second. Une partie de la dichlorhydrine et du phénol reste inaltérée. L'éther du glycidol pouvant fixer les hydracides, il est possible de transformer la totalité du mélange en éther γ-phénylique de l'α-monochlorhydrine, en le traitant par ClH. Etant donnée la masse de ce mélange, le calcul montre cependant que le rendement final en $C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$ ne saurait dépasser 36 o/o, et resterait donc nettement inférieur à celui de la condensation de l'épichlorhydrine avec le phénol en présence de BF_3, qui reste donc le mode de préparation pratiquement le plus intéressant.

Partie expérimentale.

On ajouta 25,8 g. (0,2 mol.) de dichlorhydrine à une solution de 18,8 g. (0,2 mol.) de phénol dans 100 cm³ d'alcool absolu ayant dissous 4,6 g. (0,2 at.) de Na. L'ensemble fut chauffé 4 heures au reflux. Après séparation du sel précipité, et élimination de la majeure partie de l'alcool par distillation, le résidu versé dans 800 cm³ d'eau donna une couche huileuse que l'on sépara par décantation. La solution aqueuse fut extraite à l'éther, les extraits éthérés joints à la couche

huileuse, et l'ensemble séché sur SO_4Na_2. Après élimination de l'éther, la distillation donna un mélange de dichlorhydrine et de phénol, un liquide incolore $E_{13,5}$ 130°-152° (12,4 g.), et un résidu de 1 à 2 g. L'étude de la fraction de 12,4 g. montra :

a) qu'il s'agit d'un mélange : une rectification très soignée ne permit pas d'en resserrer l'intervalle de distillation, l'ensemble distillant toujours sur un intervalle d'une vingtaine de degrés ;

b) qu'elle renferme un dérivé halogéné (Cl trouvé : 12,79 et 12,83 o/o) ;

c) qu'elle réagit avec ClH concentré avec dégagement de chaleur.

Nous avons alors pensé que cette fraction pouvait être constituée par un mélange d'éther γ-phénylique de l'α-monochlorhydrine ($E_{12,5}$ 153°5-155°5, Cl o/o 19,03), et d'éther phénylique du glycidol [$E_{15,5}$ 128° d'après Boyd et Marle (55), E_{22} 130°-132° d'après Stephens (67)], résultant des réactions I et II données plus haut, ce qui expliquerait :

1° Que l'on retrouve du phénol et de la dichlorhydrine inaltérés, la réaction II libérant du phénol et ne consommant par molécule de phénate que 0,5 molécule de dichlorhydrine.

2° Que la fraction obtenue réagit avec ClH avec dégagement de chaleur, puisque l'éther du glycidol est capable de fixer cet hydracide.

Cette hypothèse fut confirmée de la façon suivante : on traita la fraction $E_{13,5}$ 130°-152° pendant 1,30 heure au bain-marie par un excès de ClH concentré, afin de transformer l'éther du glycidol présumé en éther phénylique de la monochlorhydrine suivant la réaction :

$$C_6H_5 - O - CH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH} - CH_2 + ClH \rightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl.$$

Après extraction à l'éther, séchage sur SO_4Na_2, puis élimination du solvant, *le résidu passa à la distillation sur 0°5 ($E_{15,5}$ non corr. 153°5-154°) et donna bien à l'analyse une teneur en chlore en accord avec celle de* $C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$ (trouvé 19,07 ; théorie 19,03).

CHAPITRE VI

PRÉPARATION DES ÉTHERS DIARYLIQUES DYSSYMÉTRIQUES α-γ DU GLYCÉROL

A notre connaissance, un seul diéther dyssymétrique a jusqu'ici été décrit : le diéther α-phénylique γ-paracrésylique, préparé par Boyd en condensant le *p*-crésol avec l'éther phénylique du glycidol (74) :

$$C_6H_4(CH_3)OH + C_6H_5 - O - CH_2 - CH - CH_2 \quad (O)$$

$$\rightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4 - CH_3.$$

La condensation des phénates de Na avec les dérivés $Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$, dont nous avons vu l'obtention facile par condensation de l'épichlorhydrine avec les phénols en présence de BF_3, nous a permis de préparer commodément et avec de bons rendements toute une série de diéthers diaryliques dyssymétriques (79) :

$$(I) \quad Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + Ar'ONa \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - Ar' + ClNa.$$

Si $Ar = Ar'$ on obtient les diéthers symétriques décrits précédemment (chap. I et II).

Partie expérimentale.

Le mode de condensation est le même que pour la préparation des éthers symétriques : chauffage 3 heures au bain-marie bouillant dans un ballon de capacité assez grande du phénate de sodium (0,025 mol. ou 0,05 mol.) en solution dans l'alcool absolu (35 à 80 cm^3), et de la chlorhydrine $Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$ (0,025 ou 0,05 mol.). Puis on élimine la majeure partie de l'alcool par distillation, et on verse le résidu dans de l'eau froide ; si le diéther précipite à l'état solide, on le filtre, on le sèche à l'air, puis on le recristallise ; s'il précipite à l'état huileux, on le sépare de l'eau par décantation ou extraction au benzène, puis on le distille.

I. — Diéthers préparés a partir de l'éther γ-phénylique de l'α-monochlorhydrine

1° *Phénoxy-1* o- (*ou* m *ou* p)-*crésoxy-3 propanol-2 :*

$$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$$

(diéthers nos 1-2 et 3 du tableau p. 56).

Les dérivés de l'ortho et du métacrésol sont des liquides incolores et sirupeux. Le dérivé du paracrésol est un solide blanc que l'on recristallise très facilement dans l'alcool.

2° *Phénoxy-1* o- (*ou* p)-*cyclohexylphénoxy-3 propanol-2 :*

$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4 - C_6H_{11}$ (diéthers nos 12-13).

Le dérivé de l'orthocyclohexylphénol est un liquide extrêmement visqueux ; le dérivé du *p*-cyclohexylphénol est un solide blanc que l'on recristallisa dans l'alcool.

Rendements, constantes et analyses (1) *des diéthers* Ar—O—C

Ar	Ar'		Rendement	E ou F corrigée	$n_{\gamma}^{}$
1. Phényle.	*m*-crésyle.	$C_{16}H_{18}O_3$	76,5	228°5/15,5 mm	1,56
2. Phényle.	*m*-crésyle.	»	76,5	230/14,5	1,56
3. Phényle.	*p*-crésyle.	»	98	F : 73-75	
4. Phényle.	Gaïacyle.	$C_{16}H_{18}O_4$	72	241,5/15	1,572
5. *p*-crésyle.	*o*-crésyle.	$C_{17}H_{20}O_3$	76,5	241/17,5	1,55
6. *p*-crésyle.	*m*-crésyle.	»	96	F : 64,5-65,5	
7 *o*-crésyle.	*m*-crésyle.	»	79	232,5/14	1,56
8. Phényle.	*p* éthylph.	»	93	F : 48-48,5	
9. Phényle.	Diméthyl-2-4 phényle.	»	64	F : 45-45,5	
10. Phényle.	Mésityle.	$C_{18}H_{22}O_3$	66,5	242,5-243,5/17	1,57
11. Phényle.	Thymyle.	$C_{19}H_{24}O_3$	72	234-236/12,5	1,55
12. Phényle.	*o*-cyclohexylph.	$C_{21}H_{26}O_3$	69	270 272/16	1,563
13. Phényle.	*p*-cyclohexylph.	»	93	F : 96-97	
14. *p*-crésyle.	*p*-cyclohexylph.	$C_{22}H_{28}O_3$	89,5	F : 89-89,5	
15. *o* cyclohexylph.	*p*-cyclohexylph.	$C_{37}H_{36}O_3$	47,5	F : 120-121 E_{18} 334-337	1,560 (en fusi
16. Phényle.	*p*-bromoph.	$C_{15}H_{15}O_3Br$	92	F : 75-76	
17. *p*-crésyle.	*p*-bromoph.	$C_{16}H_{17}O_3Br$	74	F : 97-98	
18. *m*-crésyle.	*p*-bromoph.	»	67	266,5/17	1,58
19. Phényle.	*p*-nitroph.	$C_{15}H_{15}O_5N$	38	F : 91,5-92	
20. Phényle.	*o*-nitroph.	»	40	278-279/17,5	1,586

(1) Calculée en prenant pour la réfraction atomique du groupement NO_2 la v assignait à la réfraction atomique de C la valeur 2,50 (actuellement : 2, NO_2 une valeur plus récente.

(1) Certains des diéthers brûlent assez difficilement et laissent dans la nacelle un sont parfois un peu faibles, alors que les résultats sont excellents pour l'hydro combustion, la nacelle au rouge blanc dans un courant d'oxygène.

$CHOH - CH_2 - O - Ar'$ *préparés selon la réaction I de la page 55.*

d_4^{20}	Réfr. molécul.		C o/o		H o/o	
	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
1,128	73,70	74,47	74,42	73,42-73,59-72,95	6,98	6,98-6,83-7,03
1,128	»	74,49	»	74,04	»	7,15
			»	74,11	»	6,95
			70,07	69,99	6,57	6,66
1,108	78,31	79,25	75,00	74,13-74,75	7,35	7,36-7,25
			»	74,92	»	7,32
1,108	»	79,39	»	73,72-73,72-74,35	»	7,37-7,32-7,31
			»	74,97	»	7,25
			»	74,51	»	7,33
1,094	82,93	83,74	75,52	74,99	7,62	7,69
1,0755	87,55	88,87	75,99	75,60	8,00	7,95
1,107/19°	94,59	95,67	77,30	76,84	7,97	7,94
			»	77,28	»	8,01
			77,65	77,48	8,23	8,39
			79,41	79,18	8,82	8,72
			Br o/o			
			24,76	24,95		
			23,74	24,02		
1,370	81,46	82,53	»	23,18		
			N o/o			
			4,84	4,89		
1,266/21°	75,28(1)	76,58	»	4,87		

7,30 donnée par Brühl (*Table de Landolt*, 5e édition, 2, 986) à une époque où l'on de H 1,051 (actuellement : 1,100), etc... Il ne nous a pas été possible de trouver pour

ésidu de carbone graphitique, ce qui explique que les teneurs trouvées pour le carbone Nous avons pu dans certains cas, obtenir des valeurs meilleures en portant, après la

3° *Phénoxy-1 o-nitrophénoxy-3 propanol-2 :*

$C_6H_5 — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — C_6H_4 — NO_2$ (diéther n° 20).

L'addition de l'*o*-nitrophénol à l'alcoolate de Na provoqua une abondante précipitation de phénate rouge vif qui ne disparut pas, même à chaud et empêcha une ébullition régulière. L'ensemble fut donc transvasé dans un ballon de 1 000 cm^3 et, après addition d'un égal volume d'alcool, chauffé à feu nu pendant 24 heures. Au bout de ce temps, le précipité de phénate avait complètement disparu, et il ne subsistait plus à chaud que le précipité de ClNa ; par refroidissement, un peu de phénate solide réapparaissait. Le mélange réactionnel fut versé dans un grand volume de soude très diluée. Après un long repos, il se déposa une couche huileuse jaune brun que l'on sépara ; la solution aqueuse fut extraite au benzène, les extraits joints à la couche huileuse, et l'ensemble agité avec des portions de lessive de KOH à 20 o/o jusqu'à ce que les extraits alcalins ne soient plus colorés en jaune. Après lavage à l'eau et élimination du solvant, on distille le résidu sous pression réduite :

1° E_{20} 127°-262° (surtout 127°-160°) : 2,01 g., liquide jaune clair halogéné, constitué très probablement en grande partie par de la chlorhydrine n'ayant pas réagi.

2° $E_{17,5}$ 278°-279° (corr.) : 6,22 g. de diéther, liquide brun rougeâtre très visqueux (Rdt 40 o/o).

3° Résidu insignifiant.

4° *Phénoxy-1* p-*nitrophénoxy-3 propanol-2 :*

$C_6H_5 — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — C_6H_4 — NO_2$ (diéther n° 19).

Le diéther fut obtenu sous la forme d'un solide jaune qu'on lava à l'eau chlorhydrique pour décomposer le *p*-nitrophénate de Na éventuellement présent, puis à l'eau pure : la coloration jaune s'atténua très fortement. Il fut très facilement recristallisé dans l'alcool : cristaux légèrement crème.

5° *Phénoxy-1 thymoxy-3 propanol-2 :*

$C_6H_5 — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$ (diéther n° 11).

C'est un liquide très visqueux.

6° *Phénoxy-1 gaïacyloxy-3 propanol-2 :*

$C_6H_5 — O — CH_2 — CHOH — CH_2 — O — C_6H_4 — OCH_3$ (diéther n° 4).

Liquide très visqueux, incolore et limpide à chaud, mais qui se trouble par refroidissement.

7° *Phénoxy-1* p-*bromophénoxy-3 propanol-2* :

$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4Br$ (diéther n° 16).

Diéther : solide blanc qui cristallise lentement de sa solution alcoolique.

8° *Phénoxy-1* p-*éthylphénoxy-3 propanol-2* :

$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4 - C_2H_5$ (diéther n° 8).

Solide blanc qui fut recristallisé dans l'éther de pétrole, qui convient mieux que l'alcool.

9° *Phénoxy-1 (diméthyl-2-4 phénoxy)-3 propanol-2* :

$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_3(CH_3)_2$ (diéther n° 9).

La dilution du mélange après réaction donna une huile qui se transforma au bout de quelques jours en un magma cristallin. Les cristaux étaient imprégnés d'une substance huileuse que l'on sépara par un long essorage. La solution concentrée de ce diéther dans l'alcool ne cristallisa que par refroidissement dans la glace et amorçage par un peu de diéther solide.

10° *Phénoxy-1 (triméthyl-2-4-6 phénoxy)-3 propanol-2* :

$C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_2(CH_3)_3$ (diéther n° 10).

C'est un liquide très visqueux.

11° *Essais de condensation de l'éther γ-phénylique de l'α-monochlorhydrine avec les dinitrophénols-2-4 et 2-6.* — L'addition de ces phénols à l'alcoolate de Na provoqua une abondante précipitation de phénates respectivement jaune d'or et orangé, que nous ne réussîmes pas à condenser avec la chlorhydrine : après 35 heures de chauffage la quantité de ClNa formée était encore insignifiante.

II. — Diéther préparé a partir de l'éther γ-*o*-crésylique de l'α-monochlorhydrine

O-crésoxy-1 m-*crésoxy-3 propanol-2* :

$C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$ (diéther n° 7).

C'est un liquide visqueux.

III. — Diéther préparé a partir de l'éther γ-*m*-crésylique de l'α-monochlorhydrine

M-crésoxy-1 p-*bromophénoxy-3 propanol-2*.

$C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4Br$ (diéther n° 18).

C'est un liquide visqueux.

IV. — Diéthers préparés a partir de l'éther γ-*p*-crésylique de l'α-monochlorhydrine

1° *P-crésoxy-1* o- (*ou* m)-*crésoxy-3 propanol-2* :

$C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4(CH_3)$ (diéthers nos 5 et 6).

Le dérivé de l'orthocrésol est un liquide visqueux ; le dérivé du *p*-crésol est un solide qui cristallise lentement de sa solution dans l'alcool en tablettes incolores.

2° *P-crésoxy-1* p-*cyclohexylphénoxy-3 propanol-2* :

$C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4 - C_6H_{11}$ (diéther n° 14).

Solide blanc qui fut très facilement recristallisé dans l'alcool.

3° *P-crésoxy-1* p-*bromophénoxy-3 propanol-2* :

$C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4Br$ (diéther n° 17).

On le recristallise dans l'alcool (il en fallut 40 cm³ pour 6 g. de diéther). Cristaux plats, blancs et brillants.

4° *P-crésoxy-1 phénoxy-3 propanol-2* :

$$C_6H_4(CH_3) - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5.$$

On obtint ce diéther avec un rendement de 93 o/o. Il est bien identique au dérivé phénoxy-*p*-crésoxy préparé p. 55 (même point de fusion, et même point de fusion de mélange).

V. — Diéther préparé a partir de l'éther γ-*o*-cyclohexylphénylique de l'α-monochlorhydrine

O-cyclohexylphénoxy-1 p-*cyclohexylphénoxy-3 propanol-2* :

$C_6H_{11} - C_6H_4 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4 - C_6H_{11}$ (diéther n° 15).

On obtint par distillation ce diéther sous la forme d'un liquide extrêmement visqueux. Une solution alcoolique d'un peu de ce liquide abandonnée un mois à l'air, donna après évaporation lente du solvant un résidu pâteux semblant renfermer quelques germes cristallins. Le reste du diéther fut dissous dans la quantité minima d'alcool ; cette solution, amorcée avec un peu du résidu pâteux précédent et abandonnée dans un endroit frais, laissa cristalliser très lentement un produit blanc F 120°-121°.

CHAPITRE VII

CHLORURES DE DIARYLOXYISOPROPYLE

On connaît de nombreux éthers trialkyliques du glycérol, généralement obtenus en traitant les diéthers par le sodium et un sulfate ou un halogénure d'alcoyle ; on ne trouve par contre aucune référence sur les éthers triaryliques ; nous avons donc cherché à préparer quelques-uns de ceux-ci en partant des éthers diaryliques α-γ du glycérol, et en passant par l'intermédiaire des chlorures de diaryloxyisopropyle :

$$Ar-O-CH_2-CHOH-CH_2-O-Ar' \rightarrow Ar-O-CH_2-CHCl-CH_2-O-Ar'.$$

$$Ar-O-CH_2-CHCl-CH_2-O-Ar' + Ar''ONa \rightarrow Ar-O-CH_2-CH(OAr'')-CH_2-O-Ar' + ClNa.$$

Préparation des chlorures de diaryloxyisopropyle a partir des diéthers du glycérol

Travaux antérieurs. — 1° En faisant agir PCl_5 sur l'éther diphénylique Boyd (74) obtint le chlorure de diphénoxyisopropyle avec un rendement de 29 o/o. Il étudia également l'action de PCl_5 sur les éthers diparacrésyliques et α-phénylique γ-paracrésylique, mais ce mémoire n'indique aucun rendement et manque de précision quant aux constantes des dérivés obtenus ;

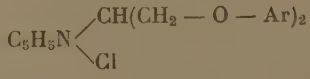
2° Avec PCl_3 Boyd (61-74) obtint après traitement du produit de la réaction par l'eau les éthers phosphoreux I et II en proportion variable suivant la quantité de PCl_3 utilisée :

$$\underset{\text{I}}{(Ar-O-CH_2)_2=CH-O-P(OH)_2}$$

$$\underset{\text{II}}{[(Ar-O-CH_2)_2=CH-O]_2=P-OH.}$$

3° Par action de $POCl_3$ seul à 100°, ou beaucoup plus rapidement en présence de pyridine à 0°, on obtient des esters de PO_4H_3. Par contre, Boyd et Ladhams (80) firent cette observation inattendue que si l'on chauffe au bain-marie le mélange d'éther, de pyridine et de $POCl_3$ en excès, il ne se forme plus d'esters phosphoriques, mais

surtout du chlorure de diaryloxyisopropyle accompagné d'une petite quantité de chlorure de pyridinium :



Avec les éthers diphénylique, di-*p*-nitrophénylique et di-*p*-crésylique, les rendements en chlorures seraient respectivement 77, 84 et 75 o/o.

A cette occasion, notons que Fischer et Pfälher (81) avaient déjà attiré l'attention sur la formation de $CH_2Cl-CH_2-O-PO(OH)_2$ dans l'action de $POCl_3$ sur le glycol en présence de pyridine. On voit donc que $POCl_3$, souvent considéré dans ses réactions avec les alcools avant tout comme un agent de préparation des phosphates peut, dans certains cas, quand il est associé à la pyridine, donner lieu au remplacement d'un OH par un Cl. Cela résulterait, selon Boyd et Ladhams, du fait que $POCl_3$ donne avec la pyridine un composé cristallin semblant répondre à la formule $POCl_3$, $2C_5H_5N$, et qui serait le véritable réactant, la fixation par la pyridine du ClH libéré ne jouant qu'un rôle secondaire.

Résultats de nos travaux. — Nous avons, en vue de préparer les halogénures de diaryloxyisopropyle, étudié l'action sur les éthers diaryliques du glycérol :

1° de ClH gazeux, $SOCl_2$ et PBr_3. Cette étude fut décevante ; en aucun cas nous n'avons eu le dérivé halogéné attendu. Avec $SOCl_2$ et PBr_3, que l'on opère ou non en présence de pyridine, on obtient des dérivés qui se décomposent à la distillation et qui sont probablement des esters sulfureux et phosphoreux ;

2° de PCl_3. En utilisant ce réactif, Boyd avait obtenu le chlorure de diphénoxyisopropyle avec un rendement de 29 o/o. Nous avons réussi à améliorer son mode opératoire et à obtenir avec de bons rendements divers chlorures dont nous avons déterminé les constantes physiques :

	Rendement o/o
Chlorure de diphénoxyisopropyle	47,5
» de di-*o*-crésoxyisopropyle	45
» de di-*p*-crésoxyisopropyle	51
» d'α-phénoxy α'-*p*-crésoxyisopropyle .	45

3° de $POCl_3$ en présence de pyridine, suivant la méthode de Boyd-Ladhams. Cette méthode, qui donne de bons rendements, constitue le meilleur mode de préparation des chlorures de diaryloxyisopropyle.

Essais de préparation des éthers triaryliques du glycérol

L'essai de préparation de l'éther triphénylique du glycérol par condensation du chlorure de diphénoxyisopropyle avec le phénate de Na échoua. Nous avons aussi pensé faire réagir l'iodure de diphénoxyisopropyle sur le phénate d'Ag ; nouvel échec dans la préparation de cet iodure par action de INa sur le chlorure correspondant.

Ces échecs mettent bien en évidence la différence de mobilité des atomes de Cl fixés sur les carbones primaire et secondaire du glycérol.

Le mode de préparation des éthers triaryliques reste donc encore à trouver.

Caractéristiques et analyses des chlorures $Ar-O-CH_2-CHCl-CH_2-O-Ar'$ *préparés.*

Ar	Ar'		F	E corrigée	Cl o/o	
					Théorie	Trouvé
Phényle	Phényle	$C_{15}H_{15}O_2Cl$	37°-37°5	212°5-213°/15 mm.	13,52	13,41
Phényle	*p*-crésyle	$C_{16}H_{17}O_2Cl$	59°5-60°	220,5-222,5/14,5	12,83	12,82
o-crésyle	*o*-crésyle	$C_{17}H_{19}O_2Cl$	liquide (1)	220,5-222,5/14	12,22	12,14
p-crésyle	*p*-crésyle	*id.*	72°-73°	233-234/14,5	*id.*	12,17

(1) n_D^{19} 1,5610 ; d_4^{19} 1,135 ; R. M. : théorie 81,66 ; trouvée 82,84.

Partie expérimentale.

Le mode opératoire fut le même pour les différents diéthers. Nous prendrons, comme exemple, la préparation du chlorure de diphénoxyisopropyle, soit à l'aide de PCl_5, soit à l'aide de $POCl_3$.

1° *Action de* PCl_5 *sur l'éther diphénylique du glycérol.* — Boyd mélangeait le diéther et PCl_5 en quantités équimoléculaires : il se déclarait une violente réaction avec production d'un liquide jaune qui, après traitement par de l'eau, puis par de la soude, était distillé sous pression réduite (rendement en chlorure 29 o/o). Nous avons obtenu de meilleurs résultats en opérant au sein du benzène avec un excès de PCl_5.

On ajoute goutte à goutte et très lentement une solution de 12,2 g. (0,05 mol.) de diéther dans 25 cm³ de benzène sec, à une solution chauffée au reflux de 15,6 g. (0,075 mol.) de PCl_5 dans 50 cm³ de

benzène. Après quelque temps d'ébullition la solution est agitée plusieurs fois avec de l'eau. On sépare la couche benzénique, chasse le solvant et distille d'une façon grossière le résidu sous pression réduite dans un ballon de Claisen. Cette distillation est extrêmement délicate, car il se produit au cours du chauffage des projections très violentes dues à une brusque libération de ClH. On s'efforce donc de recueillir le plus possible de produit distillable sans entraîner les produits brunâtres provenant de la décomposition. On obtient ainsi une fraction de 8,6 g. légèrement brune qui, à la rectification, donne :

$E_{14,5}$ 71°5-80° 1,5 g. : phénol.
E_{15} 212°5-213° (corr.) 6,22 g. : chlorure de diphénoxyisopropyle se solidifiant rapidement, et que l'on recristallise dans l'éther de pétrole.
Résidu brun : 0,9 g.

Le résidu de la « distillation » initiale est un brai noir fortement phosphoré. La décomposition brutale observée au cours de cette distillation est très probablement due à la formation d'un peu de phosphate ou de chlorophosphate, car on peut l'observer en chauffant simplement un mélange de diéther et de $POCl_3$ (le chauffage du chlorure de diphénoxyisopropyle avec $POCl_3$ produit un léger brunissement mais pas de décomposition). Dans tous les cas, c'est elle qui libère le phénol que l'on retrouve à la rectification : en effet, dans un essai relatif à l'éther diorthocrésylique, la température en haut de colonne atteignait déjà 190° ($p = 13,5$ mm.) lorsque la décomposition se produisit, et tandis que la fraction recueillie jusque-là ne contenait pas de crésol libre, celle que l'on obtint après la décomposition en renfermait une quantité notable.

Un traitement par la soude à 15 o/o chaude du mélange réactionnel n'empêche pas la décomposition au cours de la distillation. Par ailleurs, on peut obtenir des rendements du même ordre de grandeur en remplaçant le benzène par de la pyridine sèche.

2° *Action de* $POCl_3$ *sur l'éther diphénylique en présence de pyridine, suivant la méthode de Boyd et Ladhams.* — On ajoute lentement à un mélange de 3,6 cm³ (0,04 mol.) de $POCl_3$ et de 8 cm³ de pyridine, une solution de 2,44 g. de diéther (0,01 mol.) également dissous dans 8 cm³ de pyridine. On chauffe ensuite le mélange 30 minutes au bain-marie bouillant en agitant de temps en temps, puis on verse le mélange brun noir obtenu sur de la glace pilée. Après fusion de la glace, on sépare par filtration le précipité solide noirâtre obtenu, que l'on purifie après l'avoir dissous dans 50 à 60 cm³ d'alcool, par le noir animal à l'ébullition. Après séparation du noir animal et élimination du solvant, il reste 1,96 g. de chlorure de diphénoxyisopropyle qui cristallise lentement en rosaces (Rdt brut 75 o/o).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié la condensation en présence de fluorure de bore de divers phénols avec un carbure éthylénique, le cyclohexène, et avec un composé présentant à la fois une fonction époxyde et un halogène mobile, l'épichlorhydrine. Nous désirions plus spécialement comparer dans le premier cas les propriétés catalytiques de BF_3 à celles de Cl_3Al, et voir dans le second si l'halogène intervient ou non dans la réaction.

I. — Alcoylation directe des phénols par le cyclohexène en présence de BF_3 — 1° Nous avons trouvé que BF_3, même en faible quantité, catalyse l'alcoylation directe des phénols par le cyclohexène, et que les produits de la réaction varient avec la température de condensation ; ayant déjà résumé (p. 27) les diverses réactions observées dans cette alcoylation, nous rappellerons simplement ici que *cette méthode permet la préparation facile et avec de bons rendements :*

a) *des mono et des polycyclohexylphénols ;*

b) *des oxydes d'aryle et de cyclohexyle qu'on ne savait obtenir jusqu'ici que par des procédés plus compliqués.*

2° Nous avons préparé par condensation de phénols et de cyclohexène en présence de BF_3 les dérivés suivants, dont un certain nombre n'avaient pas encore été décrits (Rdt par rapport au cyclohexène) :

a) à partir du phénol ordinaire : *o*- et *p*-cyclohexylphénols (Rdt 72 o/o) ; di et tricyclohexylphénols (31 et 39 o/o respectivement) ; oxyde de phényle et de cyclohexyle (61 o/o) ; oxyde de cyclohexylphényle et de cyclohexyle (9,5 o/o) ;

b) à partir de l'*o*-crésol : *p*-cyclohexyl-*o*-crésol et *o*-cyclohexyl-*o*-crésol (54 o/o) ; oxyde de cyclohexyle et d'*o*-crésyle (41 o/o) ; dicyclohexyl-*o*-crésol ;

c) à partir du *m*-crésol : mélange de monocyclohexyl-*m*-crésols (54 o/o) ; oxyde de cyclohexyle et de *m*-crésyle (45 o/o) ;

d) à partir du *p*-crésol : *o*-cyclohexyl-*p*-crésol (47 o/o) ; oxyde de cyclohexyle et de *p*-crésyle (43 o/o) ;

e) à partir de l'*o*-chlorophénol : *p*-cyclohexyl-*o*-chlorophénol et *o*-cyclohexyl-*o*-chlorophénol (57,5 o/o) ; oxyde de cyclohexyle et d'*o*-chlorophényle (45 o/o).

3° L' « hydrate » BF_3, H_2O catalyse également l'alcoylation des phénols par le cyclohexène : un essai effectué avec le *m*-crésol montra que la vitesse de réaction est fortement diminuée mais que les rendements restent sensiblement les mêmes qu'avec BF_3 anhydre.

4° L'alcoylation du noyau est encore possible en présence de BF_3 dans le cas des éthers-oxydes phénoliques : ainsi, l'anisole donne un mélange d'ortho et de paracyclohexylanisoles (Rdt 59 o/o).

II. — Réarrangement par BF_3 des oxydes d'aryle et de cyclohexyle. — Ces oxydes, traités par un courant de BF_3, subissent un violent réarrangement moléculaire avec mise en liberté de phénol et de cyclohexène, et formation subséquente de mono et de polycyclohexylphénols. Nous avons étudié le réarrangement des oxydes de cyclohexyle et de phényle, *o*-crésyle, ou *p*-crésyle, suivant deux modes opératoires qui donnèrent des résultats concordants.

III. — Mécanisme du réarrangement des oxydes d'aryle et de cyclohexyle, et de l'alcoylation des phénols par le cyclohexène en présence de BF_3. — Cherchant à interpréter nos résultats par les mécanismes déjà proposés par divers auteurs, nous avons conclu au rejet des mécanismes « généraux » de réarrangement et d'alcoylation élaborés par Niederl et Natelson, et nous en avons proposé d'autres.

IV. — Condensation de l'épichlorhydrine avec les phénols en présence de BF_3. — Nous avons trouvé que la *condensation de l'épichlorhydrine avec les phénols en présence de* BF_3 *permet l'obtention facile et avec de bons rendements des éthers* γ*-aryliques de l'*α*-monochlorhydrine*, éthers qui n'avaient pu être préparés jusqu'ici que par des procédés peu commodes ou nécessitant un temps de réaction de plusieurs semaines.

$$ArOH + CH_2 - CH - CH_2Cl \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl.$$
$$\quad\quad\quad

$$(I)\ \begin{cases} C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + CH_3 - C_6H_4 - ONa \\ \qquad \rightarrow C_6H_5 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_4CH_3 + ClNa. \end{cases}$$

$$(II)\ \begin{cases} CH_3 - C_6H_4 - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + C_6H_5ONa \\ \qquad \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - C_6H_5 + ClNa. \end{cases}$$

V. — Préparation des éthers diaryliques symétriques α-γ du glycérol. — Nous avons été amené au cours de notre travail à préparer un certain nombre de ces diéthers. Les méthodes antérieures de préparation utilisaient pour la plupart l'action de l'épichlorhydrine sur les phénols en présence de C_2H_5ONa. Nous avons trouvé plus commode de condenser la dichlorhydrine avec les phénates de Na en solution dans l'alcool absolu. Cette méthode, qui évite la préparation de l'épichlorhydrine, nous a permis d'obtenir une dizaine de diéthers avec des rendements variant entre 65 et 95 o/o.

VI. — Méthode de synthèse des éthers diaryliques dyssymétriques α-γ du glycérol. — De la préparation facile des dérivés du type $Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl$, par condensation de l'épichlorhydrine avec les phénols en présence de BF_3, découle une méthode générale de préparation des diéthers dyssymétriques qui étaient quasi inconnus jusqu'ici : il suffit de condenser une chlorhydrine avec un phénate suivant la réaction :

$$Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2Cl + Ar'ONa \rightarrow Ar - O - CH_2 - CHOH - CH_2 - O - Ar' + ClNa.$$

Nous avons pu ainsi préparer une vingtaine de diéthers dyssymétriques avec en général de très bons rendements.

VII. — Des essais de préparation d'éthers triaryliques du glycérol par condensation d'un chlorure de diaryloxyisopropyle avec un phénate échouèrent, mais cette recherche nous a fourni l'occasion d'étudier la préparation de tels chlorures à partir des éthers diaryliques du glycérol.

VIII. — Accessoirement, au cours de ce travail, nous avons étudié :

1° La préparation du cyclohexène par déshydratation du cyclohexanol à l'aide de l'acide phosphorique sirupeux.

2° La désalcoylation par la chaleur des di et tricyclohexylphénols.

3° L'action du brome sur les éthers diphénylique, diortho et diparacrésyliques du glycérol.

En résumé, nous pensons avoir montré que l'utilisation de BF_3 en chimie organique comme catalyseur offre encore, malgré les nombreux travaux qui lui ont été consacrés, de nombreuses possibilités. Nous espérons avoir contribué à élargir son domaine d'utilisation et à mettre en évidence les avantages qu'il présente, dans certains cas, sur Cl_3Al.

Laboratoires de Recherches de l'Institut de Chimie Appliquée et de l'Institut de la houille de Lille.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Balsohn. — *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1879), 539.
(2) Schrauth et Quasebarth. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **57** (1924), 856.
(3) Bartlett et Garland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 2098.
(4) Skraup et Beifuss. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **60** (1927), 1070.
(5) Bodroux. — *Ann. Chim.*, **11** (1929), 511.
(6) Schering-Kahlbaum A.G. — E. P. 308 662 (1929) ; *Chem. Zentr.*, II (1931), 1942 ; *Brit. Chem. Abstracts* (B) (1930), 940.
(7) Schrauth et Göring. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **56** (1923), 1904.
(8) Bartlett et Garland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 2064.
(9) Dow Chemical Co. — U. S. P. 1 917 823 (1931) ; *Chem. Zentr.*, II (1931), 2104 ; U. S. P. 2 125 310 (1938) ; *Chem. Zentr.*, II (1938), 3146.
(10) La Roche et Co A.G. — D. R. P. 615 448 (1932) ; *Chem. Zentr.*, I (1936), 884.
(11) Wuyts. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **26** (1912), 304.
(12) Meyer et Bernhauer. — *Monatsh.*, **53-54** (1929), 721.
(13) Pajeau. — *C. R.*, **218** (1944), 236.
(14) Davy. — *Phil. Trans.*, **102** (1812), 365.
(15) Bowlus et Nieuwland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 3835.
(16) Sowa et Nieuwland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 271.
(17) Krause et Nitsche. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **54** (1921), 2786.
(18) Wilke et Dörfurt. — *Z. Angew. Chem.*, **37** (1924), 712 ; Pascal. — *Traité de Chimie Minérale*, Masson, **4**, 543.
(19) Meyerhoffer. — B. F. 579 039 (1924) ; Pascal. — *Traité de Chimie Minérale*, Masson, **4**, 541.
(20) Lefebvre et Levas. — *C. R.*, **220** (1946), 782.
(21) Lefebvre et Levas. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **13** (1946), 205.
(22) *Synthèses Organiques*, Edition française, Masson, 261.
(23) Dehn et Jackson. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 4285.
(24) Truffault. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 447.
(25) Kurssanow. — *J. Soc. physico-chim. Russe*, **48** (1916), 1172 ; *Chem. Zentr.*, III (1923), 1075.
(26) Tronow et Ladigina. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **62** (1929), 2844.
(27) Lefebvre et Levas. — *C. R.*, **220** (1945), 826.
(28) Levas et Mme Levas. — *Bull. Soc. Chim.*, [5], **14** (1947), 194.
(29) Claisen. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45** (1912), 3157 ; Claisen et Eisleb. — *Ann.*, **401** (1914), 21 ; Claisen, Eisleb et Kremers. — *Ann.*, **418** (1919), 69 ; Claisen et Tietze. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **58** (1925), 275 ; **59** (1926), 2344 ; *Ann.*, **449** (1926), 81.
(30) Lefebvre et Levas. — *C. R.*, **221** (1945), 301.

(32) NATELSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1583.
(33) NIEDERL et NATELSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1928.
(34) NIEDERL et NATELSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **54** (1932), 1063.
(35) SOWA, HINTON et NIEUWLAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **54** (1932), 2019.
(36) SOWA, HINTON et NIEUWLAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3402.
(37) SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 849.
(38) SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 717.
(39) NIEDERL et NATELSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 272.
(40) LEFEBVRE et LEVAS. — *C. R.*, **221** (1945), 355.
(41) SCHERING-KAHLBAUM A-G. — E. P. 294 238 (1928) ; F. P. 657 293 (1928) ; *Chem. Zentr.*, II (1929), 1470.
(42) NIEDERL, SMITH et MC GREAL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 3390.
(43) IPATIEFF, PINES et SCHMERLING. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **60** (1938), 1161.
(44) VAN ALPHEN. — *Rec. Trav. Chim.*, P-B, **46** (1927), 287 et 799.
(45) SPRUNG et WALLIS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1715.
(46) HURD et COHEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1917.
(47) NIEDERL et STORCH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 284.
(48) LAPWORTH. — *J. Chem. Soc. London*, **73** (1898), 445.
(49) PRÉVOST et KIRRMANN. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), 227 ; voir aussi GRIGNARD. — *Traité de Chimie Organique*, Masson, **2**, 841.
(50) NATELSON. — *Ind. Eng. Chemistry*, **25** (1933), 1391.
(51) LIPMANN. — *Wien. Ak. Ber.* [2], **62** (1870), 605.
(52) RÖSSING. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **19** (1886), 63.
(53) LINDEMANN. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **24** (1891), 2145.
(54) FISCHER et KRAMER. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **41** (1908), 2730.
(55) BOYD et MARLE. — *J. Chem. Soc. London*, **93** (1908), 838.
(56) FOURNEAU. — *J. Pharm. Chim.* [7], **1** (1910), 55.
(57) BÖESEKEN. — *Rec. Trav. Chim.*, P-B, **34** (1915), 102.
(58) FAIRBOURNE, GIBSON et STEPHENS. — *J. Chem. Soc. London* (1932), 1965.
(59) BOYD et MARLE. — *J. Chem. Soc. London*, **97** (1910), 1788.
(60) BOYD et KNOWLTON. — *J. Chem. Soc. London*, **95** (1909), 1802.
(61) BOYD. — *J. Chem. Soc. London*, **83** (1903), 1135.
(62) MARLE. — *J. Chem. Soc. London*, **101** (1912), 305.
(63) BOYD et MARLE. — *J. Chem. Soc. London*, **95** (1909), 1807.
(64) BRENANS. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **13** (1913), 529.
(65) LEVAS et LEFEBVRE. — *C. R.*, **222** (1946), 555.
(66) FOURNEAU. — *J. Pharm. Chim.* [7], **1** (1910), 97.
(67) STEPHENS. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **51** (1932), 375.
(68) Ets POULENC Frères et FOURNEAU. — D. R. P. 228 205 (1908) ; *Chem. Zentr.*, II (1910), 1790.
(69) GEIGY. — Br. Suédois 109 159 (1944) ; *Chimie et Industrie*, **54** (1945), 115 D.
(70) LEFEBVRE, LEVAS et Mme LEVAS. — *C. R.*, **222** (1946), 1439.
(71) SIN ITI KAWAI. — Scient. Papers Tokyo, **3**, 275 ; *Chem. Zentr.*, I (1926), 3143.
(72) FAIRBOURNE, GIBSON et STEPHENS. — *J. Chem. Soc. London* (1931), 457.
(73) FAIRBOURNE, GIBSON et STEPHENS. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **49** (1930), 1021.
(74) BOYD. — *J. Chem. Soc. London*, **79** (1901), 1221.
(31) SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3718.

(75) Hennion, Hinton et Nieuwland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 2857.
(76) Baubigny et Chavanne. — *C. R.*, **138** (1904), 85.
(77) *Synthèses Organiques*, Edition française, Masson, 300.
(78) Meerwein, Hinz, Hofmann, Kroning et Pfeil. — *J. prakt. chem.* [2], **147** (1937), 257 ; Meerwein, Battenberg, Gold, Pfeil et Willfang. — *J. prakt. chem.* [2], **154** (1939), 83.
(79) Levas. — *C. R.*, **223** (1946), 901.
(80) Boyd et Ladhams. — *J. Chem. Soc. London* (1928), 215.
(81) Fischer et Pfahler. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53** (1920), 1607.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'isomérie cis et trans.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 juin 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Délégué,

J. CABANNES.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 764, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL N° 832. — 2-1948.